

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-209023

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl.

C09B 67/50

C07D487/22

G03G 5/06

G03G 5/06

G03G 5/06

G03G 5/14

(21)Application number : 07-292417

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1995

(72)Inventor : TAMURA SHINICHI

TEI YOICHI

ITO NAOMOTO

EGOTA KAZUMI

OKURA KENICHI

(30)Priority

Priority number : 06289363

Priority date : 24.11.1994

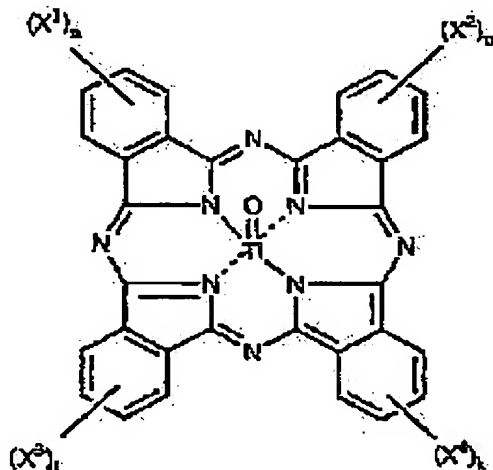
Priority country : JP

## (54) TITANILOXYPHTHALOCYANINE CRYSTAL, ITS PRODUCTION AND PHOTSENSITIZER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject crystal giving a photosensitizer for an electrophotography of high quality of image in high sensitivity especially for near infrared radiation such as semiconductor laser beam.

CONSTITUTION: This crystal is expressed by the formula (X1-X4 are each C1 or Br; (m), (n), (l) and (k) are each 0-4) and has clear diffraction peaks at Bragg angles ( $2\theta$ ,  $\pm 0.2^\circ$ ) of  $7.22^\circ$ ,  $9.60^\circ$ ,  $11.60^\circ$ ,  $13.40^\circ$ ,  $14.88^\circ$ ,  $18.34^\circ$ ,  $23.62^\circ$ ,  $24.14^\circ$  and  $27.32^\circ$ , and the diffraction peak at the Bragg angle of  $9.60^\circ$  is the largest peak in a X-ray diffraction spectrum. The crystal is obtained by mechanically dispersing and pulverizing amorphous titaniloxyphthalocyanine into an aqueous solution of an ionic material at  $\leq 50^\circ\text{C}$ , adding a nonpolar organic solvent, extracting under stirring and removing the solvent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

**This Page Blank (uspto)**

[Kind of final disposal of application other than withdrawal  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 26.06.2003

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-209023

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50		Z		
C 0 7 D 487/22		9271-4C		
G 0 3 G 5/06	3 1 3			
	3 2 2			
	3 7 1			

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-292417	(71) 出願人	000005234 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月10日	(72) 発明者	田村 信一 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-289363	(72) 発明者	鄭 用一 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)11月24日	(72) 発明者	伊東 直基 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 山口 巖

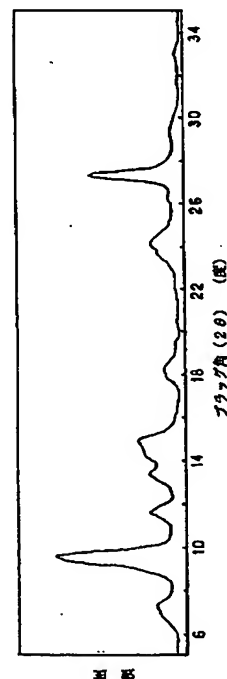
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタニルオキシフタロシアニン結晶とその製法及び電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 新規なチタニルオキシフタロシアニン結晶とその製法を提供し、その結晶を用いて近赤外域の光に高感度で高画質の電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 非晶質チタニルオキシフタロシアニンをイオン性物質を溶解した水溶液に温度50℃以下で機械的力の存在下で分散、微粒化後、この系に非水溶性有機溶媒を加え、機械力の存在下、水系に分散したチタニルオキシフタロシアニンを水分を除去しながら非水溶性有機溶媒系に移行させ、その後、非水溶性有機溶媒を除去することにより、図1に示すX線回折スペクトルを有する新規なチタニルオキシフタロシアニン結晶が得られる。また、特定の結晶格子定数を有する新規なチタニルオキシフタロシアニン結晶が得られる。これらの結晶を電荷発生材として感光体を作製する。



1

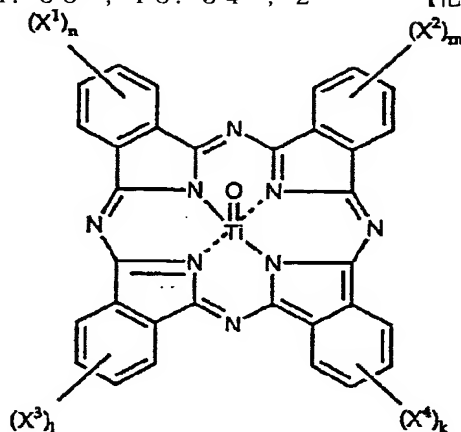
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式（I）で表され、Cu K $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） $7.22^\circ$ 、 $9.60^\circ$ 、 $11.60^\circ$ 、 $13.40^\circ$ 、 $14.88^\circ$ 、 $18.34^\circ$ 、 $2$

$3.62^\circ$ 、 $24.14^\circ$ 、および $27.32^\circ$ に明瞭な回折ピークを有し、かつ、前記ブラッグ角 $9.60^\circ$ における回折ピークが最大回折ピークであることを特徴とするチタニルオキシフタロシアニン結晶。

## 【化1】



(I)

【式（I）中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup> およびX<sup>4</sup> はそれぞれClまたはBrのいずれかを示し、n、m、lおよびkはそれぞれ0ないし4のいずれかの整数を示す。】

【請求項2】上記一般式（I）で表され、結晶格子定数（誤差範囲 $\pm 1\%$ ）が、 $a = 16.3058 \text{ \AA}$ 、 $b = 23.078 \text{ \AA}$ 、 $c = 8.7155 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 101.352^\circ$ 、 $\beta = 23.078^\circ$ 、 $\gamma = 117.530^\circ$ であることを特徴とするチタニルオキシフタロシアニン結晶。

【請求項3】非晶質チタニルオキシフタロシアニンをイオン性物質を溶解した水溶液に温度 $50^\circ\text{C}$ 以下で機械的力の存在下で分散、微粒化した後、この系に非水溶性有機溶媒を加え、機械的力の存在下、水系に分散した前記チタニルオキシフタロシアニンを水分を除去しながら非水溶性有機溶媒系に移行させた後、非水溶性有機溶媒

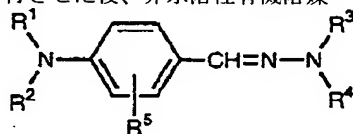
を除去することを特徴とする請求項1または2記載のチタニルオキシフタロシアニン結晶の製法。

【請求項4】導電性基体上に電荷発生材としてチタニルオキシフタロシアニンを分散含有してなる電荷発生層と電荷輸送層を積層した感光層を備えてなる電子写真感光体において、前記チタニルオキシフタロシアニンが請求項1または2記載のチタニルオキシフタロシアニン結晶であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項5】電荷輸送層に電荷輸送材としてヒドラゾン系化合物が含まれていることを特徴とする請求項4記載の電子写真感光体。

【請求項6】ヒドラゾン系化合物が下記一般式（II）で表される化合物であることを特徴とする請求項5記載の電子写真感光体。

## 【化2】



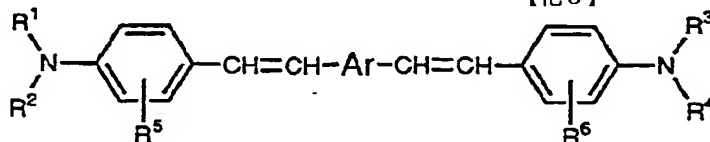
(II)

【式（II）中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> はそれぞれ置換されてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを示し、R<sup>5</sup> は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基のいずれかを示す。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が結合して環を形成してもよく、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>のどちらか一方とR<sup>5</sup>が結合して環を形成してもよい。】

【請求項7】電荷輸送層に電荷輸送材としてジスチリル系化合物が含まれていることを特徴とする請求項4記載の電子写真感光体。

【請求項8】ジスチリル系化合物が下記一般式（III）で表される化合物であることを特徴とする請求項7記載の電子写真感光体。

## 【化3】



(III)

【式(111)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ置換されてもよいアリール基またはアルキル基のいずれかを示し、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基のいずれかを示し、 $Ar$ は置換されてもよいアリール基または芳香族複素環基のいずれかを示す。】

【請求項9】導電性基体上に下引き層が設けられ、その上に電荷発生材としてチタニルオキシフタロシアニンを分散含有してなる電荷発生層と電荷輸送層を積層した感光層を備えてなる電子写真感光体において、下引き層がメラミン樹脂と芳香族カルボン酸および／または芳香族カルボン酸無水物のいずれかとこれらに固定されたヨウ素を主要成分として含む硬化膜であり、電荷発生層に含まれるチタニルオキシフタロシアニン結晶が請求項1または2記載のチタニルオキシフタロシアニン結晶であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項10】導電性基体上に下引き層が設けられ、その上に電荷発生材としてチタニルオキシフタロシアニンを分散含有してなる電荷発生層と電荷輸送層を積層した感光層を備えてなる電子写真感光体において、下引き層がメラミン樹脂と芳香族カルボン酸および／または芳香族カルボン酸塩のいずれかとこれらに固定されたヨウ素を主要成分として含む硬化膜であり、電荷発生層に含まれるチタニルオキシフタロシアニン結晶が請求項1または2記載のチタニルオキシフタロシアニン結晶であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項11】電荷輸送層に電荷輸送材としてヒドラゾン系化合物が含まれていることを特徴とする請求項9または10記載の電子写真感光体。

【請求項12】ヒドラゾン系化合物が上記一般式(11)で表される化合物であることを特徴とする請求項11記載の電子写真感光体。

【請求項13】電荷輸送層に電荷輸送材としてジスチリル系化合物が含まれていることを特徴とする請求項9または10記載の電子写真感光体。

【請求項14】ジスチリル系化合物が上記一般式(11)で表される化合物であることを特徴とする請求項13記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、新規な特徴を有するチタニルオキシフタロシアニン結晶とその製法およびそのようなチタニルオキシフタロシアニン結晶を電荷発生材とする高感度の、特に半導体レーザー光などの近赤外域の光に対して高感度の電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法は、カールソンが米国特許第2297691号明細書に明らかにしたように、光導電性と静電現象とを巧妙に組み合わせた画像形成法であり、光導電性感光体を用い、その表面を暗所でコロナ放

電などにより一様に帯電したのち、原稿などの光像を照射し、光導電性を利用して光像を静電潜像に変え、これに着色した電荷粉体(トナー)を付着させて可視像に変え、これを紙などの支持体上に転写、定着させて画像を得る。

【0003】このような電子写真法によれば、露光光源としてレーザーやLEDを用い、原稿像を露光、走査し画素の単位に分解し、その画素の単位で感光体表面を露光、走査することにより、画像のデジタル処理が可能である。また、情報処理装置の出力を光のドットに変え感光体表面を露光、走査することにより情報をプリントアウトすることができる。そこで、近年、情報処理の高度化、高速化にともない、電子写真法を利用した高速、高画質の光プリンターやデジタル複写機が急速に普及してきている。特に、光源として半導体レーザーを用いた場合、小型化、低価格化、高信頼性、高画質化が可能であることから、半導体レーザーを露光光源とする装置が注目され、半導体レーザー光に対して感度を有する感光体の研究、開発が活発になされている。現在実用に供されている半導体レーザーの発振波長は近赤外域の比較的長波長であることから、半導体レーザーを露光光源とする装置に用いられる感光体はこのような長波長域にまで高い光感度を有することが要求される。さらに、各種の環境下での使用および繰り返し使用においても、感光体の電気特性の変動、出力画像の画質の変化やメモリー発生などがないことが要求される。

【0004】従来、このような比較的長波長の半導体レーザーの発振波長に感度を有する電荷発生材としては、ポリアゾ系色素、フタロシアニン系色素、アズレニウム塩系色素、ピリリウム塩系色素、ナフトキノ系色素などが知られている。しかし、ナフトキノ系色素は感度が比較的低く、ポリアゾ系色素は安定的に合成することが難しく、アズレニウム塩系色素、ピリリウム塩系色素は湿度に対して光導電特性が変化しやすく、さらに、これらの色素はレーザー光のような強い光に対して化学構造的に不安定であるという欠点を有し、実用が難しかった。一方、フタロシアニン系色素はインキや塗料などの着色用顔料として用いられている化学的、物理的に安定な色素であり、かつ、発見当初より有機半導体としての性質を有することが知られていた。また、合成が比較的容易であり、その光吸収能が長波長域まであり、その吸収波長と光導電特性はフタロシアニンの中心金属の種類、結晶形、およびその処理方法により大幅に変化することが知られていた。このような観点から、フタロシアニン系色素は長波長域に高い感度を有し、光導電特性も良好なものが期待され、電子写真感光体の電荷発生材として広く研究されてきた。

【0005】電荷発生材としてのフタロシアニン系色素としては、例えば、 $\epsilon$ 型銅フタロシアニン、 $X$ 型無金属フタロシアニン、 $\tau$ 型無金属フタロシアニン、クロロア

ルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、クロロゲルマニウムフタロシアニン、バナジルオキシフタロシアニン、チタニルオキシフタロシアニンなどが検討されてきた。しかし、無金属フタロシアニンや2価の金属フタロシアニンでは近赤外域の半導体レーザー光に対しては十分な感度が得られていない。また、3価または4価の金属フタロシアニンは比較的長波長域に感度を有するが、中心金属にハロゲン原子が結合しているフタロシアニンは大気中の水分により徐々に加水分解して電気特性が変化するという欠点を有している。ところが、4価の金属フタロシアニンでも金属に酸素が結合したものは水分に対して安定であることから、チタニルオキシフタロシアニンが近年特に電荷発生材として注目され積極的に研究されている。

【0006】電子写真感光体は、導電性基体を支持体とし、その上に感光層が形成されて構成されている。チタンフタロシアニンを電子写真感光体に用いる例は、特公昭49-4338号公報において樹脂分散型単層型感光体の光導電材料として使用する金属フタロシアニンの一例として記載されている。最近では、単層型感光体よりも、感光層を電荷発生材を主要成分として含んでなる電荷発生層と電荷輸送材を主要成分として含んでなる電荷輸送層に機能分離し、これらを積層した積層型感光体の方が特性が優れていることから、このような積層型感光体が主流となってきているが、その電荷発生層に電荷発生材としてチタニルオキシフタロシアニンを適用する研究が盛んに行われている。

【0007】例えば、特開昭59-49544号公報、特開昭59-166959号公報にはチタニルオキシフタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層に用いることが記載されている。しかし、電荷発生層を蒸着法で形成する方式は真空蒸着装置などの設備投資が大きく、しかも量産性に劣るためコスト高となるので好ましくないことから、電荷発生材を結着材とともに溶媒に分散、溶解した液を塗布して電荷発生層を形成する方法が工業的には望ましい。ところが、塗布法で形成された塗膜からなる電荷発生層を備えた感光体は、電気特性、画像特性、繰り返し使用による特性変動に関して蒸着法に比べて劣る。すなわち、塗布法により形成した感光体は蒸着により形成した感光体に比べて帯電性が低く、残留電位は高くなり、感度は蒸着法に比べて約40%低下している（例えば、特開昭59-49544号公報の実施例）。この原因は、塗布液中に分散させた電荷発生材の分散安定性が悪く、電荷発生材が凝集したり沈降したりすることにより、塗布された電荷発生層塗膜が部分的に不均質になり、電荷発生材が均一に有効に働かないことによる。そして、電荷発生材の少ない部分で感度の低下や電荷キャリアのトラップが増大することから、繰り返し使用時において感度の変動や画像ゴーストやメモリーを引き起こ

す。また、電荷発生材が凝集した部分では周囲との電気的性質が異なることから画像ノイズの原因となる。

【0008】従って、これらのフタロシアニンを感光体の塗布法により形成する感光層の電荷発生材として用いるためには、電気特性のみならず塗布液中での分散安定性など多くの要求特性を満足しなくてはならない。電気特性としては、初期特性として光感度が高いだけでなく、帯電性が良好であること、暗減衰が小さいこと、残留電位が低いことが必要であり、また、これらの特性が繰り返し使用により変化しないことが要求され、さらに、使用環境による特性変動が少ないことが要求される。分散安定性に関しては、電荷発生材が長期間塗布液中で凝集、沈降、結晶成長などを起こさないことが要求される。

【0009】フタロシアニンの電気特性はフタロシアニンの配位金属の種類で大きく異なるが、同じ金属フタロシアニンでも結晶形の違いにより、帯電性、暗減衰、感度などに大きな差があることが知られている（澤田学：染料と薬品 第24巻、第6号、p122（1979））。一方、フタロシアニン顔料の有機溶媒中の分散安定性は粒子の大きさ、粒子の形状、粒子表面の電位によって異なることが知られている（熊野 勇夫：電子写真学会誌 第2巻、第2号、p111～120（1984））。粒子の形状や粒子表面電位は結晶形のみならず結晶の成長面の違いに基づく晶癖の違いに大きく影響される。従って、電荷発生材の検討は電気特性の良好な結晶形と分散に適した晶癖を有する結晶粒子を開発することが重要である。しかし、従来のチタニルオキシフタロシアニンの開発においては、電気特性を重視し、電気特性の良好な結晶形を如何にして作るかという点に多くの努力がなされてきており、分散安定性については比較的留意されていなかった。

【0010】ところで、同一結晶形で晶癖が異なる場合、外観によってもその違いが観察されるが、X線回折スペクトルでは回折角における強度が異なることから容易に識別することができる。今までに公開となった特許明細書に記載されたX線回折スペクトルの回折角の違いから分類したチタニルオキシフタロシアニンの特徴的な結晶としては、特開昭61-217050号公報、特開昭61-239248号公報、特開昭62-134651号公報にはα型、特開昭62-67094号公報にはI、II型、特開昭63-364号公報、特開昭63-366号公報にはA、B、C型結晶がそれぞれ記載されている。特開昭63-198067号公報にはm型、特開平1-123868号公報には準非晶質型が記載されている。ところで、チタニルオキシフタロシアニンの結晶において構造解析から格子定数が判っているものは、C型、Phase I型、およびPhase II型である。Phase II型は三斜晶系、Phase I型、C型は単斜晶系に属する。これらの公知の結晶格子定数か



ら上記の特許明細書に記載された結晶形を解析してみると、A型およびI型はPhase I型に属し、α型およびB型はPhase II型に属し、m型はC型に属する（同様のことを説明した文献には、J. of Imaging Science and Technology Vol. 37, No 6, 1993, p 605~p 609がある）。

【0011】また、開示されているチタニルオキシフタロシアニンの結晶において、上記の結晶形名が記載されている分類の他に、その正確な結晶格子定数が不明な場合においても、X線回折スペクトルの回折ピーク強度の強さと回折角の組み合わせからも開示されている結晶形の違いが特徴付けられることから、工業的使用においては、チタニルオキシフタロシアニンを以下のようにおおまかに四つのグループに分類することができる。一つは、熱力学的に安定なもので、通常、合成直後に得られるものであり、X線回折スペクトルではブラッグ角 $26.3^{\circ}$ （ $\pm 0.2^{\circ}$ ）に最大回折ピーク強度を有する。この結晶には、先の特開昭62-67094号公報に記載のI型などが含まれる。二つ目としては、X線回折スペクトルでブラッグ角 $27.3^{\circ}$ （ $\pm 0.2^{\circ}$ ）に最大もしくは主たる回折ピーク強度を有するものであり、これには、特開昭62-67094号公報で開示されているII型が挙げられる。三つ目として、X線回折スペクトルでブラッグ角 $7.5^{\circ}$ に最大回折ピーク強度を有するもので、特開昭61-239248号公報、特開昭61-217050号公報に開示されているα型が挙げられる。また、四つ目として、特開平5-320167号公報で開示されているX線回折スペクトルでブラッグ角 $9.5^{\circ}$ 、 $14.1^{\circ}$ 、 $17.8^{\circ}$ 、 $27.1^{\circ}$ 、および $29.0^{\circ}$ に明瞭な回折ピークを有し、さらに、この中で $9.5^{\circ}$ に最大回折ピーク強度を有するものである。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらのいずれの分類のチタニルオキシフタロシアニンも、感度が十分でなかったり、帯電性が悪かったり、繰り返し使用時の電位安定性が悪かったり、使用環境の変化による電位劣化が認められる、など電気特性的に実用上問題となる点がいくつかあり、さらには、電荷発生材塗布液の分散安定性が十分でないことから、分散直後と経時後における電荷発生層皮膜形成において、同一塗工条件下では特性が異なってきたり、凝集粒子による画像ノイズが発生する、など分散安定性に実用上問題となる点があり、未だ十分に満足される電荷発生材が得られていないのが実状であり、結果として、真に工業的、経済的もしくは品質的に優れた感光体を得るには至っていない。

【0013】ところで、一般に感光体においては、ある電荷発生材に対して良好な電荷輸送材が他の電荷発生材に対して良好であるとは限らず、また、ある電荷輸送材

に対して良好な電荷発生材が他の電荷輸送材に対して良好であるとは限らない。すなわち、電荷発生材と電荷輸送材には適当な組み合わせが存在する。不適当な組み合わせでは、感度が充分でなかったり、帯電性が悪かったり、繰り返し使用時の電気特性の安定性が悪かったり、実用上問題となる点が幾つか生じてくる。従って、電荷発生材と電荷輸送材との組み合わせは非常に重要であるが、組み合わせに関する明確な理論は存在せず、実験を繰り返さなければならず、最適な電荷発生材と電荷輸送材との組み合わせを見出すことは容易ではないという問題があった。

【0014】さらに、積層型感光体においては、通常、導電性基体からの電荷キャリアの注入を抑制するために、また、導電性基体の表面の形状（粗さ）や性状のばらつき、あるいは表面の汚れを被覆し、その上に成膜ムラのない良好な感光層を塗布形成するために、導電性基体と感光層との間に樹脂を主要成分とする下引き層が設けられる。下引き層に用いられる樹脂としては、溶剤可溶性ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、カゼインなどの樹脂が知られている。これらの樹脂は、単に電荷キャリアの注入を抑制するためには、薄い膜、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以下の膜厚でも充分その目的を果たすことができる。しかし、導電性基体表面を被覆し、その上に成膜ムラのない感光層を形成するためには、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の膜厚が必要であり、基体の加工条件、基体表面の汚染状態にもよるが、場合によっては $1\mu\text{m}$ 以上の膜厚が必要となる。ところが、このような厚膜の樹脂層を上述のポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、カゼインなどの樹脂で形成すると、層の電気抵抗が大きくなり、感光体の残留電位が高くなるという問題が生じる。また、低温低湿、高温高湿の環境下における感光体電気特性の変動が大きいという問題があった。この問題は、樹脂層が大きな吸水性を持ち、環境により樹脂層に含まれる水分量が大幅に変動すること、樹脂層の電気伝導度が樹脂層中の水分の解離によるHイオンやOHイオンの移動、すなわちイオン伝導により決まるために、樹脂層に含まれる水分により変動すること、のために生じる。

【0015】上述のような厚膜の層としても電気抵抗が低く下引き層として好適な材料として、従来より種々の材料が提案されている。例えば、溶剤可溶性ポリアミド樹脂については、その樹脂構造を特定するものとして、特開平2-193152号公報、特開平3-288157号公報、特開平4-31870号公報などが知られている。また、ポリアミド樹脂と他の樹脂とを混合して用い、電気抵抗を調節し、環境の変化による影響を弱める効果を期待するものとして、特開平3-145652号公報、特開平3-81788号公報、特開平2-281262号公報が知られている。しかし、これらの材料も、ポリアミド樹脂が主体であり、温湿度の影響を避け

ることはいできない。

【0016】この発明は、上述の点に鑑みてなされたものであって、第一の目的は、分散安定性に優れ、半導体レーザー光などの近赤外域の波長光に十分な感度を有し、かつ、電子写真に適した電気特性を安定的に有するチタニルオキシフタロシアニン結晶を提供することにある。また、第二の目的は、そのようなチタニルオキシフタロシアニン結晶の製法を提供することにある。また、第三の目的は、そのようなチタニルオキシフタロシアニンを電荷発生材として用いることにより、電気特性に優れ、半導体レーザー光などの近赤外域の波長光に十分な感度を有し、画像ノイズや画像濃度ムラなどの品質欠陥のない画像が得られ、繰り返し使用においても安定した電気特性、画像品質を維持できる感光体を提供することにある。また、第四の目的は、上述のチタニルオキシフタロシアニンと組み合わせて好適に機能する電荷輸送材を提供することにある。また、第五の目的は、上述のチ

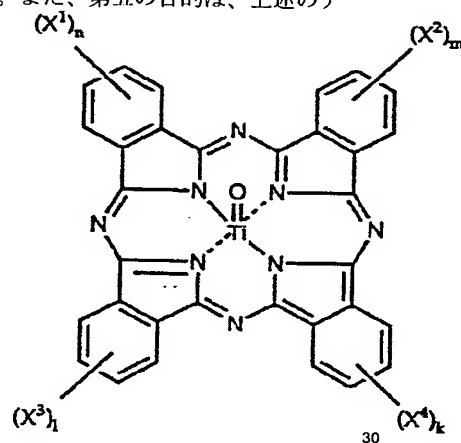
タニルオキシフタロシアニンを主要成分とする電荷発生層を、成膜ムラなく良好に塗布形成でき、しかも環境の変化に対して電気抵抗の変動の少ない下引き層を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記の第一の課題は、この発明によれば、下記一般式(I)で表され、CuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ )  $7.22^\circ$ ,  $9.60^\circ$ ,  $11.60^\circ$ ,  $13.40^\circ$ ,  $14.88^\circ$ ,  $18.34^\circ$ ,  $23.62^\circ$ ,  $24.14^\circ$ , および  $27.32^\circ$  に明瞭な回折ピークを有し、かつ、ブラッグ角  $9.60^\circ$  における回折ピークが最大であるチタニルオキシフタロシアニン結晶によって解決される。

【0018】

【化4】



(I)

【0019】[式(I)中、X¹, X², X³ および X⁴ はそれぞれClまたはBrのいずれかを示し、n, m, l および k はそれぞれ0ないし4のいずれかの整数を示す。]

図1は、このようなチタニルオキシフタロシアニン結晶のX線回折スペクトルの一例を示す線図である。

【0020】また、上記一般式(I)で表され、結晶格子定数(誤差範囲 $\pm 1\%$ )が、 $a = 16.3058 \text{ \AA}$ ,  $b = 23.078 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.7155 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.352^\circ$ ,  $\beta = 23.078^\circ$ ,  $\gamma = 117.530^\circ$  であるチタニルオキシフタロシアニン結晶によって解決される。上述のようなチタニルオキシフタロシアニン結晶は、図5に示すような光吸収スペクトルを有する。図5には、比較のために $\alpha$ 型チタニルオキシフタロシアニンおよびI型チタニルオキシフタロシアニンの光吸収スペクトルも示してあるが、この発明のものはI型に比して紫外線波長領域から近赤外線波長領域まで光吸収能が非常に優れており、また、 $\alpha$ 型と比較しても優れており、波長  $820 \text{ nm}$  以上の領域にまで強い吸収能を有する。従って、この発明のチタニルオキシフタロシア

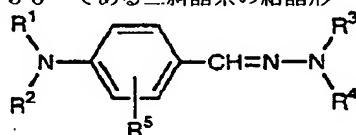
ニン結晶を電荷発生材として用いることにより、半導体レーザー光のような近赤外域の波長光に最適な感光体を得ることができる。

【0021】また、この発明のチタニルオキシフタロシアニン結晶は電荷発生層用塗布液中で非常に安定であり、凝集、沈殿、結晶成長が起きにくく、分散安定性に優れている。従って、電荷発生層の塗布に際して、凝集した粗大電荷発生材の存在や電荷発生材の分散の不均一に起因する微視的な層の不均一は発生せず、また、塗布液が経時的に安定しているので安定した品質の層を得るために経時的に塗布条件を変えることも必要でなくなり、感光体の製造が容易となる。また、得られる感光体の画像においても、画像ノイズや画像ムラの発生はなくなる。

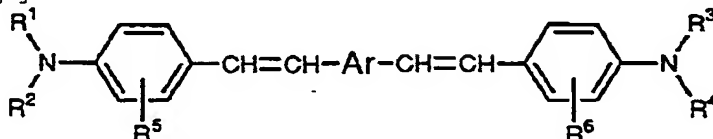
【0022】また、上記の第二の課題は、非晶質チタニルオキシフタロシアニンをイオン性物質を溶解した水溶液に  $50^\circ\text{C}$  以下で機械的力の存在下で分散、微粒子化した後、この系に非水溶性有機溶媒を加え、機械的力の存在下、水系に分散したチタニルオキシフタロシアニンを水分を除去しながら非水溶性有機溶媒系に移行させた後

非水溶性有機溶媒を除去する製法を採ることにより解決される。前記イオン性物質を溶解した水溶液の温度は30℃以下とすることがより好ましく、また、機械的力としては歪力、剪断力、衝撃力などの挙げられる。

【0023】この発明の上記のチタニルオキシフタロシアンニン結晶は、X線回折スペクトルにおける最大回折ピークの現れるブラッグ角による分類によれば、特開平5-320167号公報に開示されたもの（前述の第四分類）に似ているものの、明瞭な回折ピークが現れるブラッグ角7.22°、11.4°、13.4°、14.8°および18.8°が特開平5-320167号公報記載の許容誤差（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）を考慮にいれても一致しないことから全く別物であり、新規な結晶であるといえる。さらに、X線構造解析の結果、その結晶格子定数が $a = 16.3058 \text{ \AA}$ 、 $b = 23.078 \text{ \AA}$ 、 $c = 8.7155 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 101.352^\circ$ 、 $\beta = 23.078^\circ$ 、 $\gamma = 117.530^\circ$ である三斜晶系の結晶形



【0027】【式（I）】中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ置換されてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを示し、 $R^5$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基のいずれかを示す。また、 $R^1$  と  $R^2$  が結合して環を形成してもよく、 $R^1$  と  $R^2$  のどちらか一方と  $R^5$  が結合して環を形成してもよい。】



【0029】【式（III）】中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ置換されてもよいアリール基またはアルキル基のいずれかを示し、 $R^5$  および  $R^6$  はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基のいずれかを示し、 $Ar$  は置換されてもよいアリール基または芳香族複素環基のいずれかを示す。】

電荷発生層の電荷発生材として上述のようなチタニルフタロシアンニン結晶を用い、電荷輸送層の電荷輸送材として上述のようなヒドラゾン系化合物またはジスチリル系化合物を用いることにより、電気特性に優れ、より高感度で、繰り返し使用においても安定した電気特性、画像品質を維持できる感光体を得ることができる。

【0030】また、第五の課題は、導電性基体上に下引き層が設けられ、その上にこの発明に係わる電荷発生層と電荷輸送層を積層した感光層を備えてなる電子写真感光体において、下引き層がメラミン樹脂と芳香族カルボ

であることが判ったが、このような結晶格子定数は従来知られているチタニルオキシフタロシアニンの結晶形の結晶格子定数とは全く異なるものであり、新規な結晶であるといえる。

【0024】また、第三の課題は、上記記載のX線回折スペクトルを有する結晶形のチタニルオキシフタロシアンニンを電荷発生材として含む電子写真感光体とすることにより解決される。また、上記記載の結晶格子定数を有する結晶形のチタニルオキシフタロシアンニンを電荷発生材として含む電子写真感光体とすることにより解決される。

【0025】また、第四の課題は、電荷輸送層に電荷輸送材としてヒドラゾン系化合物を用いることにより解決される。ヒドラゾン系化合物としては、下記一般式（I）に示される化合物が好適である。

（I）

【0026】

【化5】

（II）

また、第四の課題は、電荷輸送層に電荷輸送材としてジスチリル系化合物を用いることによっても解決される。ジスチリル系化合物としては、下記一般式（III）で表される化合物が好適である。

【0028】

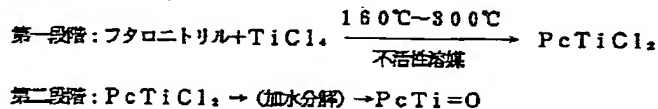
【化6】

（III）

ン酸および／または芳香族カルボン酸無水物のいずれかとこれらに固定されたヨウ素を主要成分として含む硬化膜である感光体とすることによって解決される。または、下引き層がメラミン樹脂と芳香族カルボン酸および／または芳香族カルボン酸塩のいずれかとこれらに固定されたヨウ素を主要成分として含む硬化膜である感光体とすることによって解決される。

【0031】このようにヨウ素を加えて固定した硬化膜を下引き層とすることで、単にメラミン樹脂を芳香族カルボン酸および／または芳香族カルボン酸無水物のうちのいずれか、あるいは、芳香族カルボン酸および／または芳香族カルボン酸塩のうちのいずれかで硬化させた膜を下引き層とする場合に比して、導電性基体表面を十分に被覆しその上に電荷発生層を成膜ムラなく密着性良く良好に塗布形成することができるよう、極めて厚く、例えば、 $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の膜厚に形成しても、残留

電位が低く、繰り返し使用時においても帯電位の低下や残留電位の上昇などの不具合が発生せず、さらに、大幅な環境変化においても電気特性、画像特性の変動が少ない優れた感光体を得ることができる。その理由は現在まだ明らかではないが、例えば、ナイロン6に80%~100%もの多量のヨウ素を加えた付加体が極めて電気抵抗が小さいことは知られており (J. of Mat. Sci., 21 (1986) p 604~610)、これらの系以外にも、ポリビニルアルコール、ポリテトラヒドロフラン、リアクリロニトリルが同様にヨウ素と付加体を作り、導電性が得られることが知られている。しかし、上述のように、メラミン樹脂に芳香族カルボン酸および/または芳香族カルボン酸無水物のうちのいずれか、あるいは、芳香族カルボン酸および/または芳香族カルボン酸塩のうちのいずれかを配合し、これにヨウ素を加えて固定した硬化膜は、ヨウ素を少量加えるだけで良好な導電性が得られ、しかも環境が大幅に変化しても変動が少ないことは知られていなかった。本発明者らはこの点に着目して、このような硬化膜を下引き層とし、上述の新規なチタニルオキシフタロシアニンを電荷発生材として組み合わせることにより、下引き層として極めて有効に機能することを見出したのである。



【0035】以下、チタン化合物としてハロゲン化チタンを用いた場合について、製法をさらに詳細に説明する。反応に用いられる不活性高沸点溶媒としては、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、ジフェニルエーテル、 $\alpha$ -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコールジアルキルエーテル、キノリンなどの反応に不活性な高沸点有機溶媒が挙げられる。

【0036】反応温度は通常160℃~300℃、好ましくは180℃~250℃である。反応後、生成したジクロロチタニウムフタロシアニンを濾別し、反応に用いた溶媒で洗浄し、反応時に生成した不純物や未反応の原料を除く。次に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、モルホリン、ピリジン、などの電子供与性の溶媒で処理することが好ましい。

【0037】次に、このジクロロチタニウムフタロシアニンを水溶液中で加熱処理することにより、加水分解されて、チタニルオキシフタロシアニスが得られる。このようにして得られたチタニルオキシフタロシアニンは、

### 【0032】

【発明の実施の形態】この発明のチタニルオキシフタロシアニン結晶の製法を例示的に説明する。まず、例えば、 $\alpha$ -フタロジニトリルやアミノイミノイソインドレニンもしくはアルコキシイミノイソインドレニンとチタン化合物を $\alpha$ -クロロナフタレンなどの不活性高沸点溶媒中で反応させる。反応温度は160℃~300℃で行われるが、通常は160℃~260℃が好ましい。

【0033】ここで、チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタン、四臭化チタンなどのハロゲン化チタンやアルコキシチタンを用いることができるが、四塩化チタンがコストの点で好ましい。しかし、四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) などのハロゲン化チタンを反応試薬として用いた場合には、反応は下記の反応式に従い、第一段階で不活性高沸点溶媒中での反応でジクロロチタニウムフタロシアニン (PcTiCl<sub>2</sub>) が生成し、第二段階でこれを加水分解することによりチタニルオキシフタロシアニン (PcTi=O) が得られる。ここでPcはフタロシアニンを表す。

### 【0034】 【化7】

さらに、高純度に精製することが好ましい。精製法としては、洗浄法、再結晶法、ソックスレーなどの抽出法、および熱懸濁法などがある。また、昇華精製なども可能である。精製法は、これらに限られるものではなく、未反応物、反応副生物および不純物を除去できでればいずれでもよい。

【0038】次に、このチタニルオキシフタロシアニンを温度5℃以下で濃硫酸に分散もしくは溶解させた後、この液を室温以下の大量の水に注ぐ。析出したチタニルオキシフタロシアニンを濾別し、十分な水で中性になるまで洗浄した後、乾燥する。このようにして得られたチタニルオキシフタロシアニンのX線回折スペクトルは明瞭なピークを示さない結晶化度の低い非晶質に近いものである。

【0039】次に、このようにして得られたチタニルオキシフタロシアニンをイオン性物質を溶解した水溶液に温度50℃以下、好ましくは30℃以下で歪力、剪断力、衝撃力などの機械的力の存在下で分散、微粒化する。次に、この系に非水溶性有機溶媒を加え、機械的力の存在下、水系に分散したチタニルオキシフタロシアニンを水分を除去しながら非水溶媒系に移行させる。次に、このようにして得られたチタニルオキシフタロシアニンのペーストを、用いた有機溶媒を溶かすメタノール、アセトンなどの親水性溶媒で洗浄した後、水でイオ

ン性物質を除去した後、乾燥することによって、この発明の分散性に優れ、さらに電子写真特性に優れたチタニルオキシフタロシアニン結晶が得られる。

【0040】用いられるイオン性物質としては、水に溶けた場合イオンとなり水に導電性を付与するものであればよい。従って、有機化合物、無機化合物いずれでも差し支えない。無機化合物としては、食塩、ぼう硝、ケイ酸ソーダ、塩化カリウムなどが挙げられる。有機化合物としては、カルボン酸化合物や4級化されたアミン化合物などが挙げられる。しかし、経済性、精製の容易さなどの点を考慮すると、無機化合物が好ましい。

【0041】また、非水溶性有機溶媒としては、直鎖脂肪族炭化水素、分枝脂肪族炭化水素、環状炭化水素、もしくは芳香族炭化水素が選ばれる。これらの化合物は置換基を有してもよい。置換基としては、ニトロ基やハロゲン基が好ましい。また、この発明における機械的力を与える装置としては、アトライター、ボールミル、ハイスピードミキサー、パンバリーミキサー、スペックミキサー、ロールミル、3本ロール、ナノマイザー、スタンブミル、遊星ミル、振動ミル、ニーダーなどが挙げられる。また、必要とあれば、分散メディアとして、ガラスビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナボール、ジルコニアボール、フリント石などを用いてもよい。

【0042】図7は、このようにして得られたチタニルオキシフタロシアニン結晶を電荷発生材として用いる、この発明に係わる感光体の一実施例の模式的断面図で、導電性基体1上に、下引き層2を介して電荷発生層4と電荷輸送層5とが積層された感光層3が設けられた、いわゆる機能分離積層型の構成の感光体である。下引き層2は、基体からの電荷キャリアの注入の抑制、感光層の成膜ムラの防止や接着性の向上などの目的で、必要に応じて設けられるものである。

【0043】導電性基体は、材質的には導電性が付与された材料であればよく、素材的には種々のものが用いられる。また、形状についても板状、シート状、円筒状などいずれでもよく、特に限定されるものではない。例えば、アルミニウム、バナジウム、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、インジウム、すず、白金、ステンレス鋼、クロム、真鍮などの金属ドラムや金属シート、これらの金属を蒸着またはラミネートしたプラスチックシート、導電性材料を導電性プラスチックやプラスチックに分散させた材料からなるプラスチックドラムやプラスチックシートなどが使用される。

【0044】下引き層としては、メラミン樹脂と芳香族カルボン酸および／または芳香族カルボン酸無水物のうちのいずれか、メラミン樹脂と芳香族カルボン酸および／または芳香族カルボン酸塩のうちのいずれかの一種類、あるいは二種類以上の混合物とこれらに固定されたヨウ素を主要成分として含む硬化膜が好適である。この

発明に係わるメラミン樹脂とは、メラミンをホルムアルデヒドと反応させてメチロール化合物とし、さらにアルコールによりブチルエーテル化したものである。また、芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸無水物、芳香族カルボン酸塩とは、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、ナフタレンカルボン酸、安息香酸、およびこれらのアンモニウム塩、硫酸塩などである。これらは、一種類、あるいは二種類以上組み合わせて混合して用いてもよい。

【0045】メラミン樹脂に対して加えられる芳香族カルボン酸の総量は、メラミン樹脂100重量部に対して5重量部～100重量部が好ましい。添加量が5重量部未満であると膜の硬化の度合いが低下して、電荷発生層を塗布する際に膜の膨潤、溶解などの不具合が発生し、100重量部を超えると塗布液のポットライフが短くなるので好ましくない。

【0046】また、下引き層には塗布膜のタレを防止するため、また、基体からの反射光に起因する画像上の干渉縞を防止するため、フィラーを添加してもよい。フィラーとしては酸化チタン、酸化アルミニウム、カオリン、タルク、酸化ケイ素などが用いられる。下引き層は、上述のような硬化膜が非常に好適であるが、これらの硬化膜に限られるものではなく、従来から知られているアルマイトなどの金属酸化物からなる層や、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなどのポリアミド、カゼイン、ポリビニルアルコール、エチレンアクリル酸共重合体、ゼラチン、ポリビニルブチラールなどの皮膜形成性高分子樹脂からなる層や、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、窒化ケイ素、炭化ケイ素、カーボンブラックなどの導電性、半導電性もしくは誘電性の粒子を分散した樹脂からなる層でもよい。

【0047】電荷発生層は、電荷発生材を結着材とともに溶媒に分散、溶解させた塗液を塗布して形成される。電荷発生材は、この発明のチタニルオキシフタロシアニン結晶が好適であるが、これに限られることはなく、他の電荷発生材を併用してもよい。併用できる電荷発生材としては、各種結晶形の無金属フタロシアニン、フタロシアニン骨格の中心金属が鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、ケイ素、銅、チタン、バナジウム、インジウム、ガリウム、ゲルマニウム、マグネシウムなどの各種金属フタロシアニン、ビスアゾ、トリアゾ系化合物、アントラキノン系化合物、ペリレン系化合物、ペリノン系化合物、アズレニウム塩系化合物、スクアリウム塩系化合物、ピロロピロール系化合物などが挙げられる。また、この発明において好適に用いられる結着剤は、疎水性で、かつ、高い電気絶縁性のフィルム形成性高分子重合体あるいは共重合体である。具体的には、フェノール

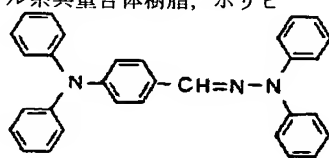
樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリペプチド樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニールアセテート、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリビニルアルコール、アクリル系共重合体樹脂、メタクリル系共重合体樹脂、シリコン樹脂、メタアクリロニトリル系共重合体樹脂、ポリビ

ニルブチラール、ポリ塩化ビニリデン樹脂などが挙げられる。これらは単独または2種以上混合して用いられる。電荷発生層の膜厚は0.01 μm~5 μmとされる。

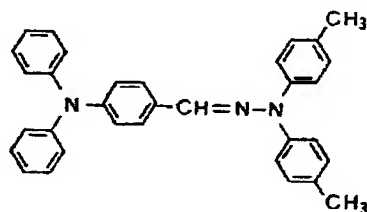
【0048】電荷輸送層は、正孔輸送能を有する物質を含んでなる層である。正孔輸送材としては、ヒドラゾン系化合物、または、ジスチリル系化合物が用いられる。ヒドラゾン系化合物としては、前記一般式(II)で示される化合物が好適である。その代表的な具体例を下記に示す。

【0049】

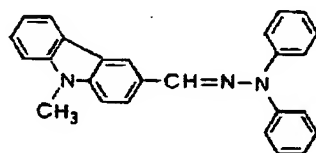
【化8】



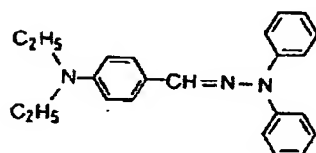
(II-1)



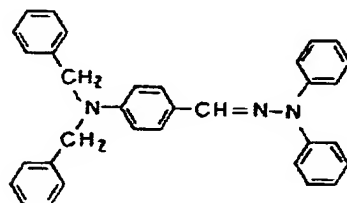
(II-2)



(II-3)



(II-4)



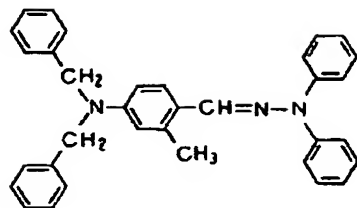
(II-5)

【0050】

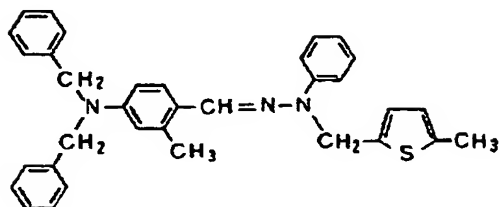
【化9】

19

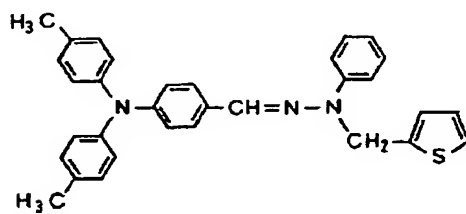
20



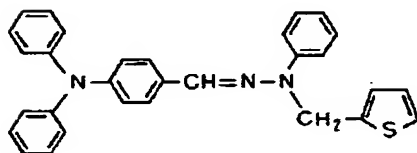
(II-6)



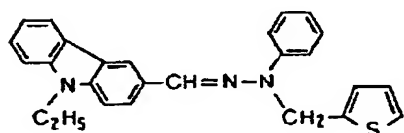
(II-7)



(II-8)



(II-9)



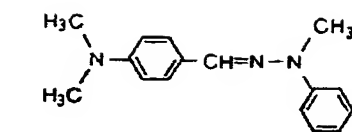
(II-10)

【0051】

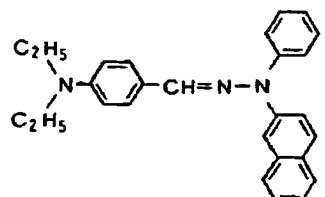
【化10】

21

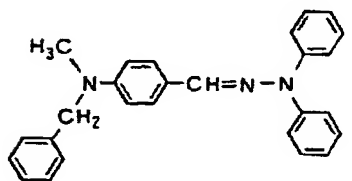
22



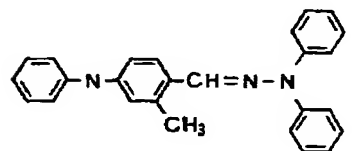
(II-11)



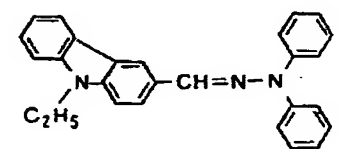
(II-12)



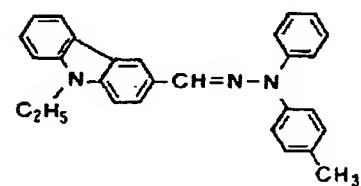
(II-13)



(II-14)



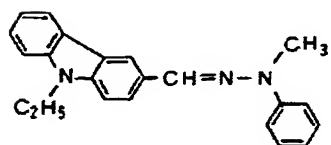
(II-15)



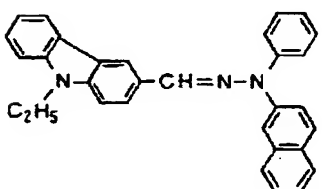
(II-16)

【0052】

【化11】



(II-17)



(II-18)

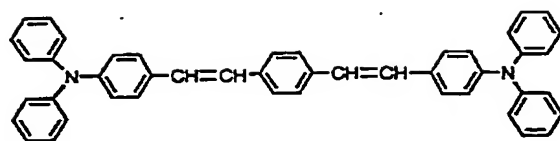
【0053】また、ジスチリル系化合物としては、前記一般式(III)で示される化合物が好適である。その代表的な具体例を下記に示す。

【0054】

【化12】

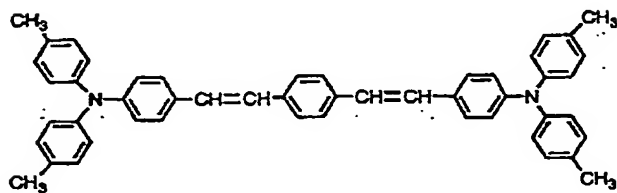


23

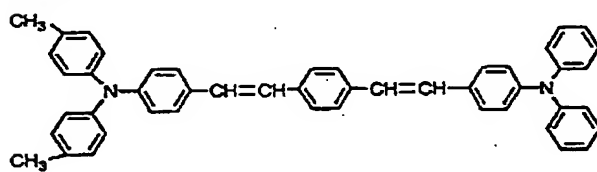


24

(III-1)



(III-2)



(III-3)

【0055】

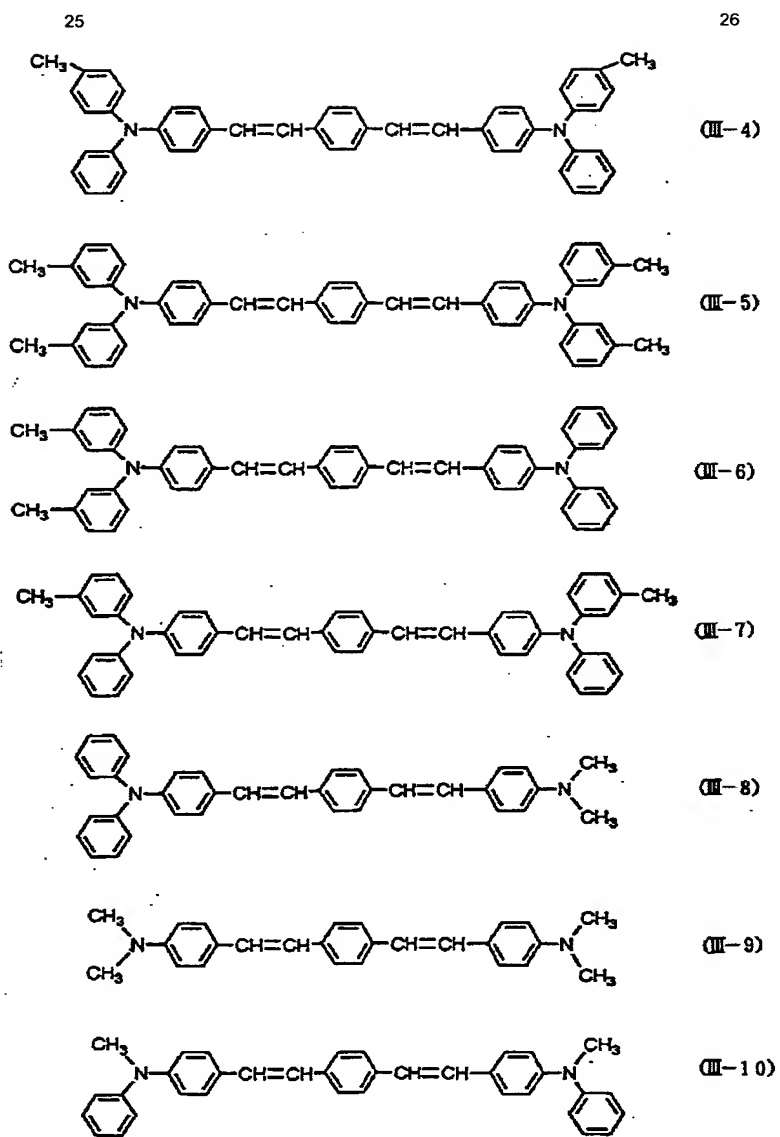
【化13】

20

30

40

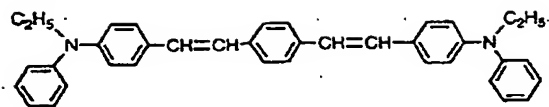
50



【0056】

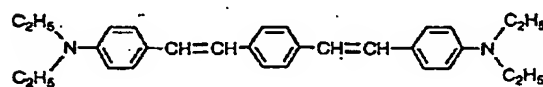
【化14】

27

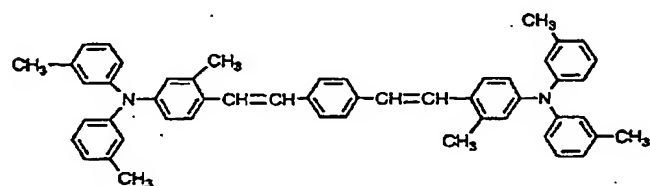


28

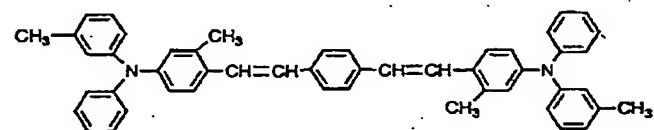
(III-11)



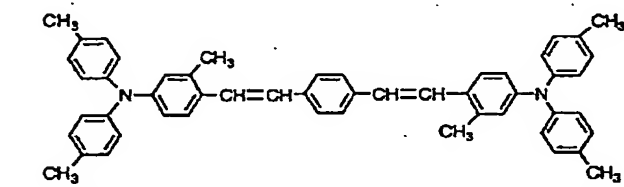
(III-12)



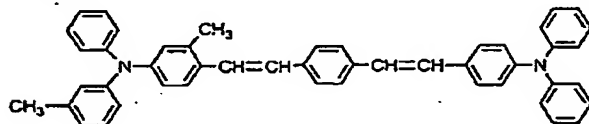
(III-13)



(III-14)



(III-15)



(III-16)

【0057】

【化15】

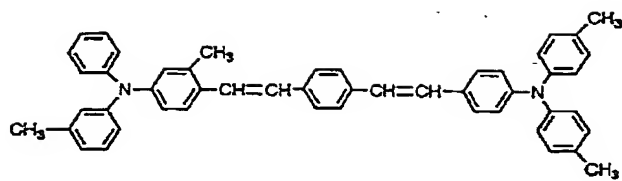
30

40

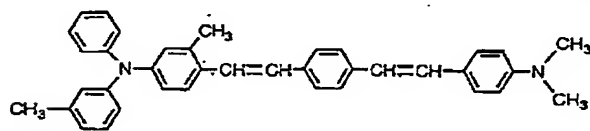
50

29

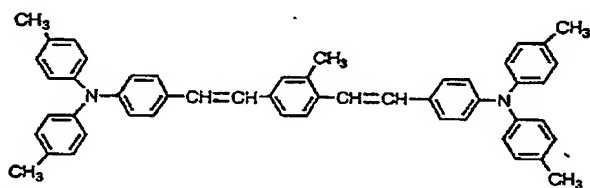
30



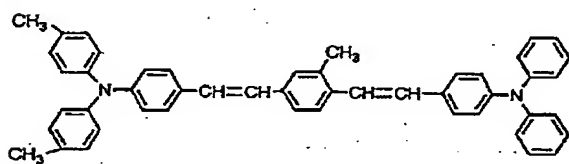
(III-17)



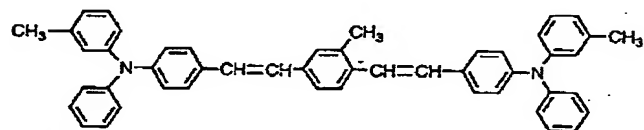
(III-18)



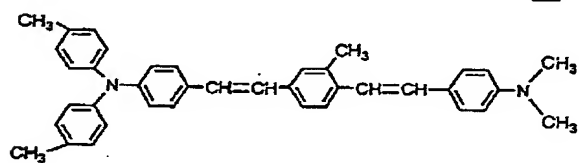
(III-19)



(III-20)



(III-21)



(III-22)

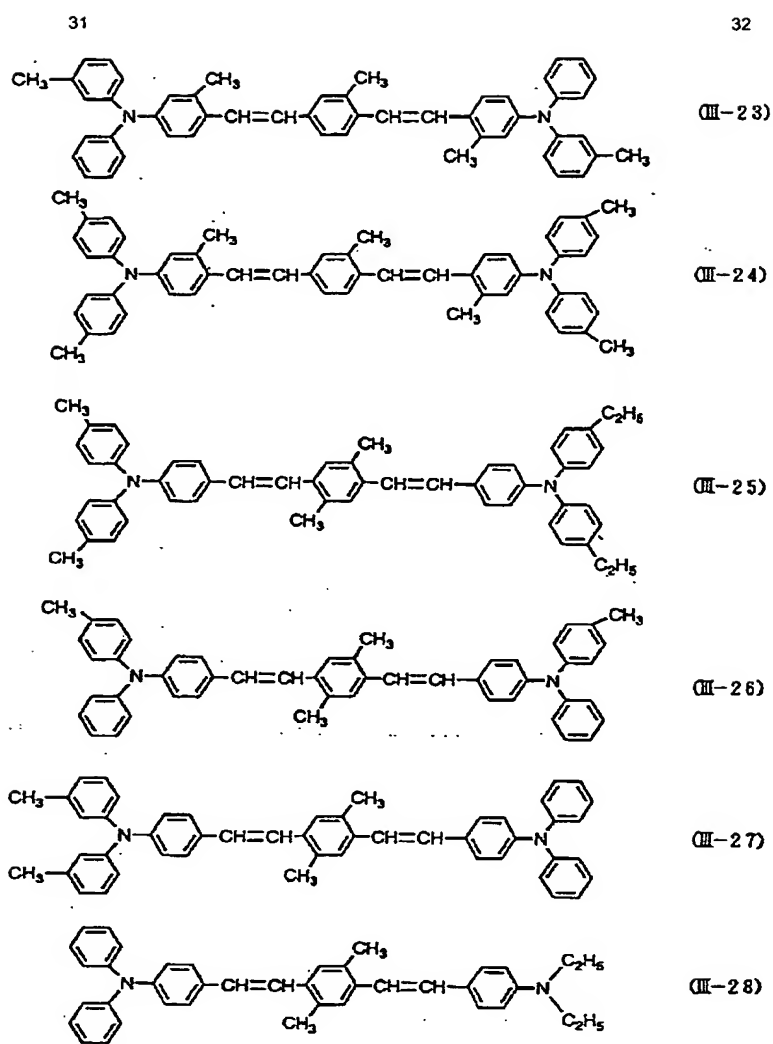
30

【0058】

【化16】

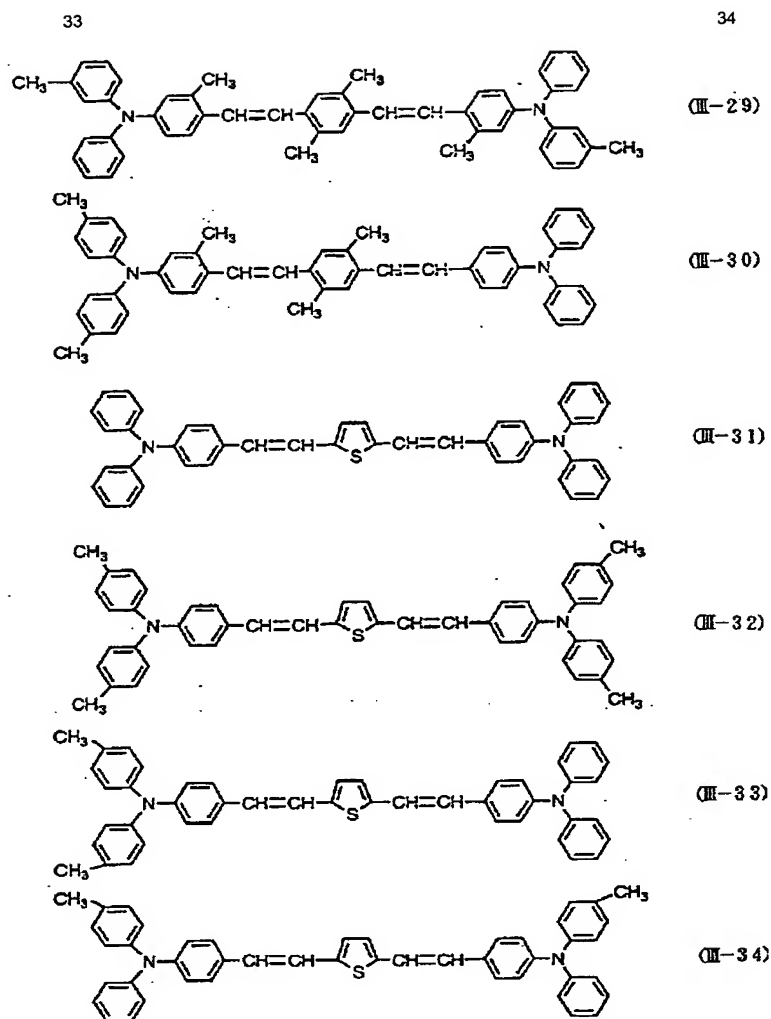
40

50



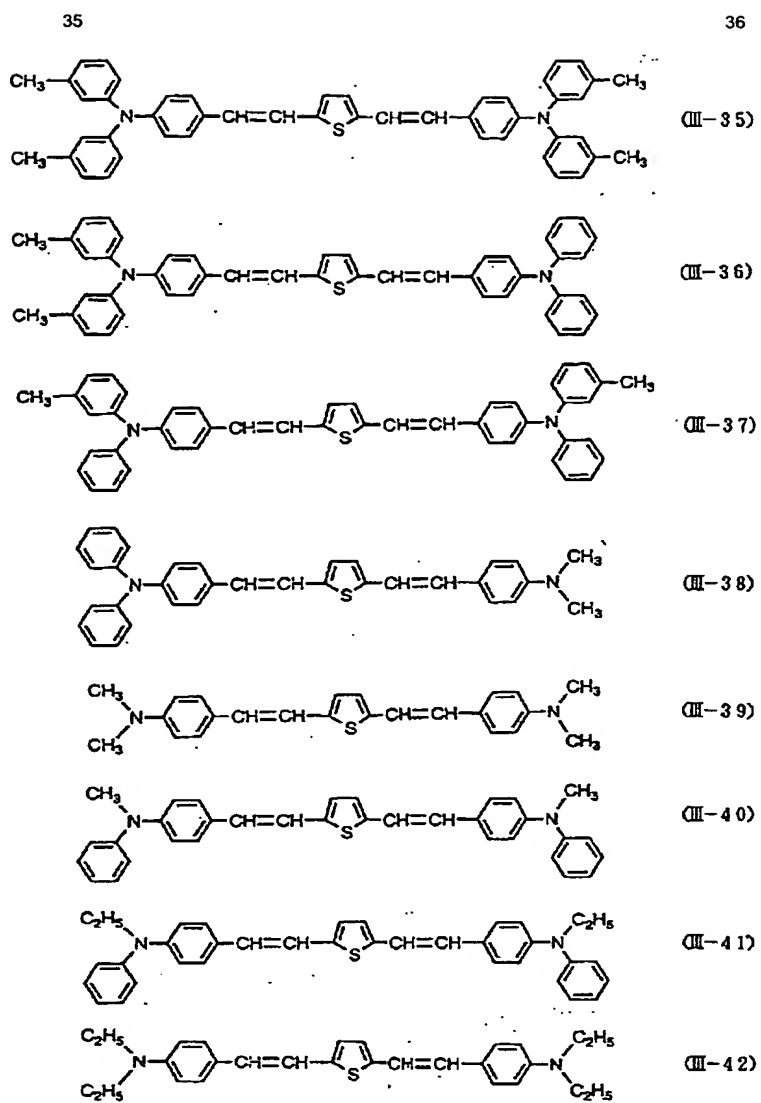
【0059】

【化17】



【0060】

30 【化18】

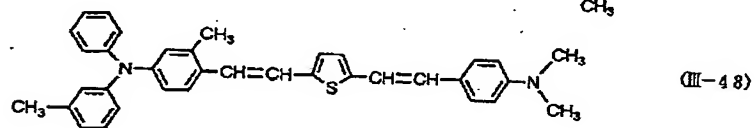
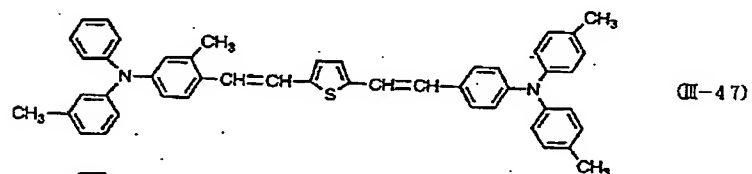
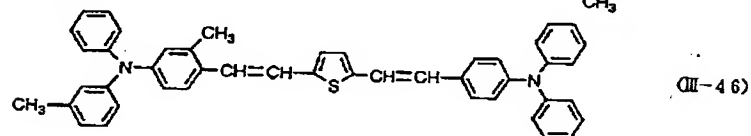
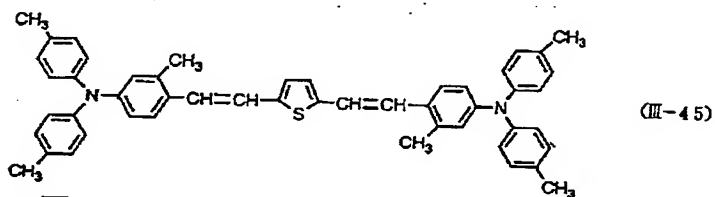
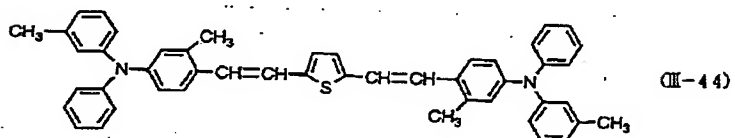
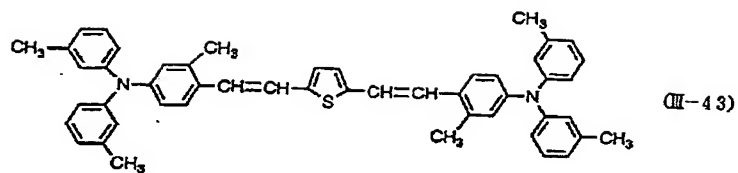


【0061】

【化19】

37

38



30

【0062】

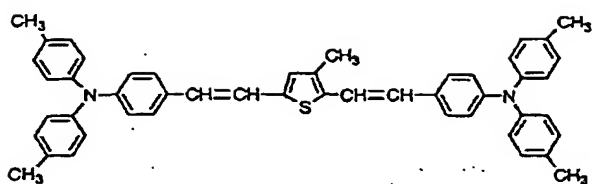
【化20】

40

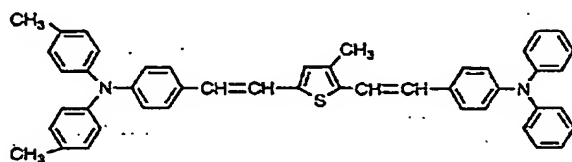


39

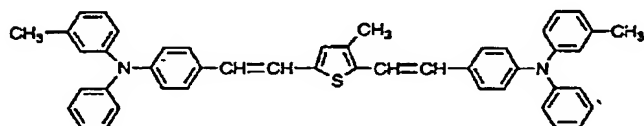
40



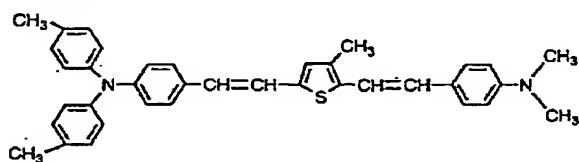
(III-49)



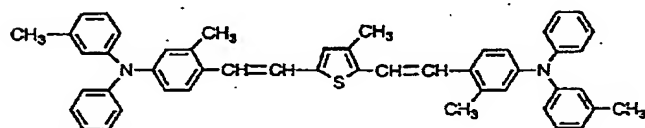
(III-50)



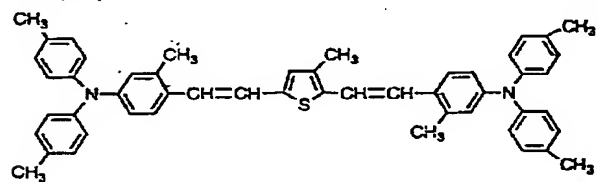
(III-51)



(III-52)



(III-53)



(III-54)

30

【0063】

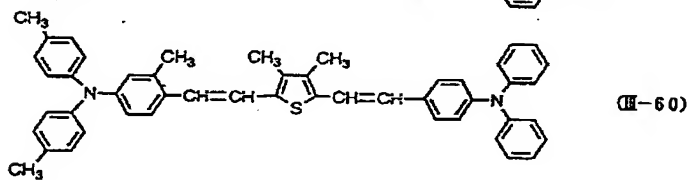
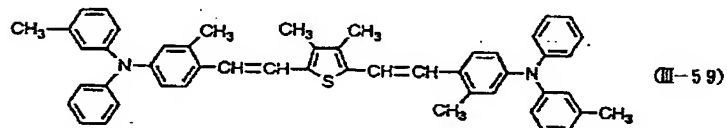
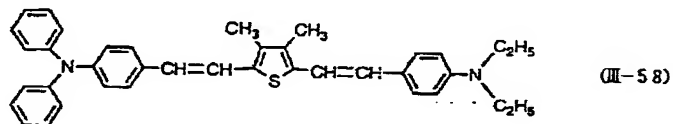
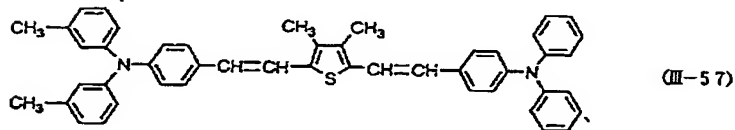
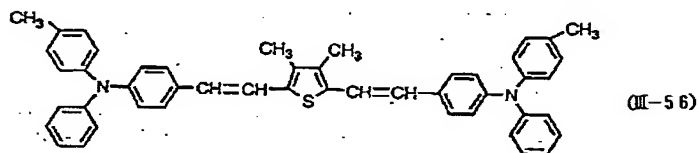
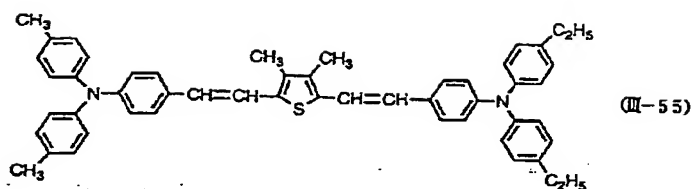
【化21】

40

50

41

42



【0064】

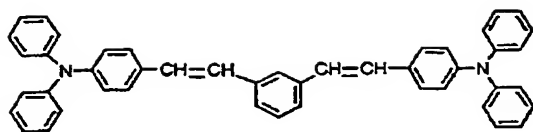
30

【化22】

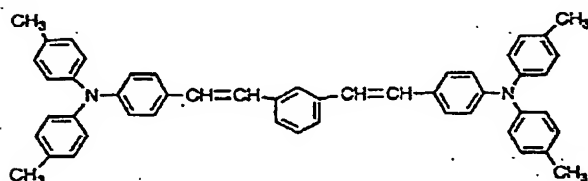
40

43

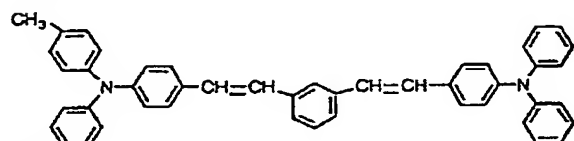
44



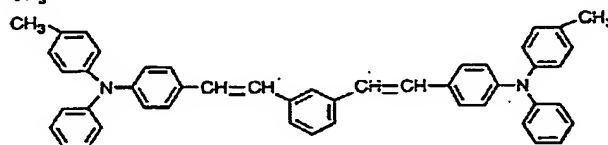
(III-61)



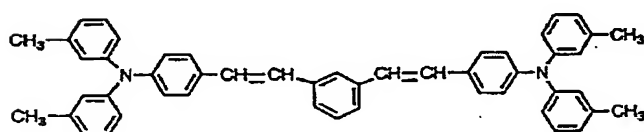
(III-62)



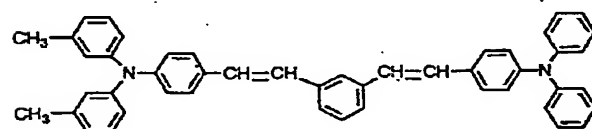
(III-63)



(III-64)



(III-65)



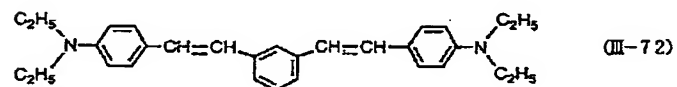
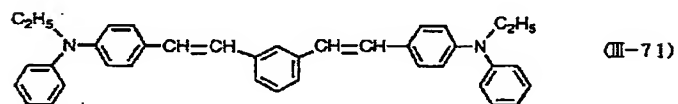
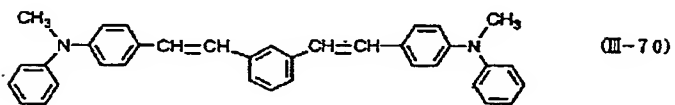
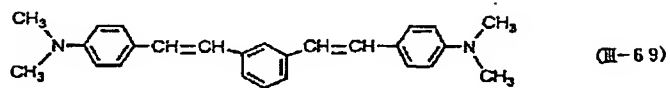
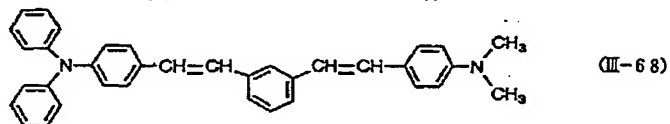
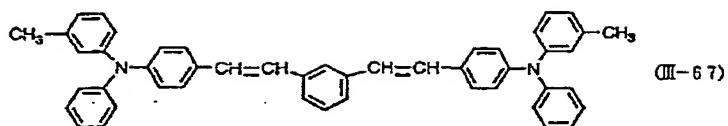
(III-66)

【0065】

30 【化23】

45

46



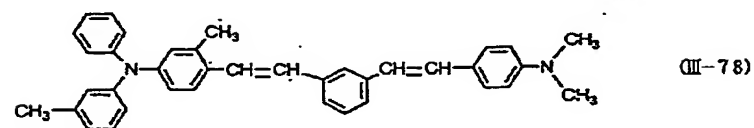
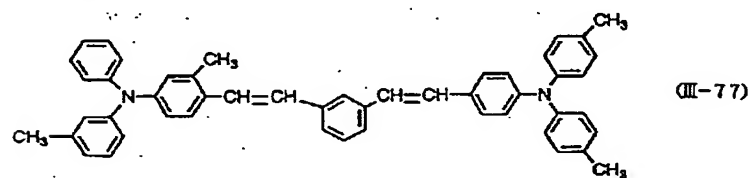
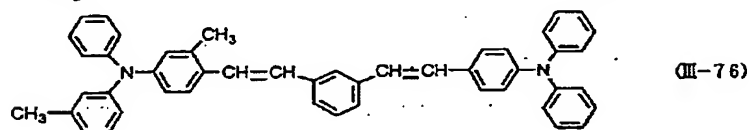
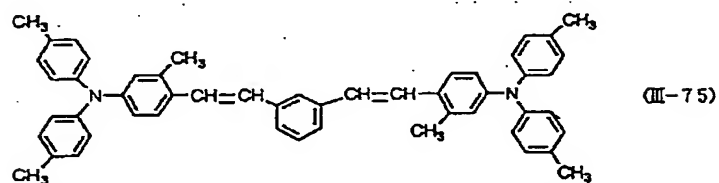
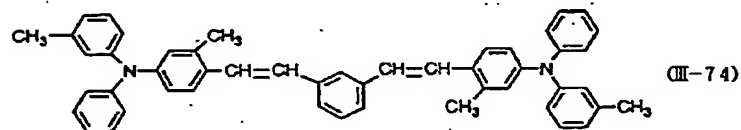
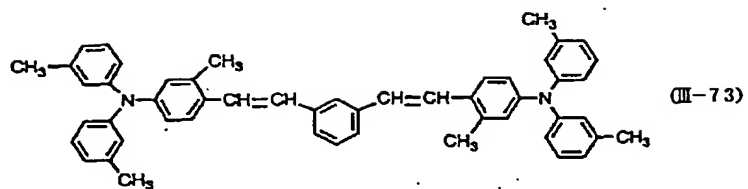
【 0 0 6 6 】

30 【 化 2 4 】

40

47

48



30

【0067】

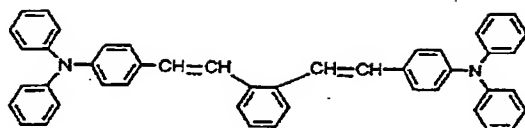
【化25】

40

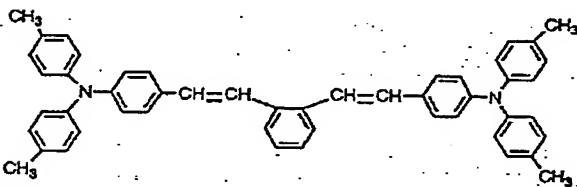
50

49

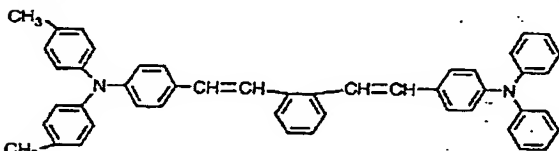
50



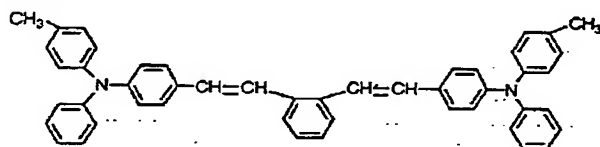
(III-79)



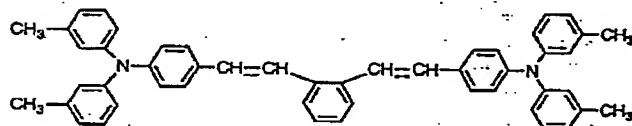
(III-80)



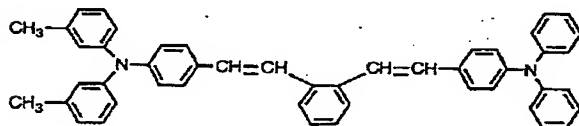
(III-81)



(III-82)



(III-83)



(III-84)

【0068】

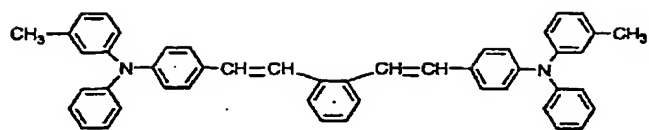
30

【化26】

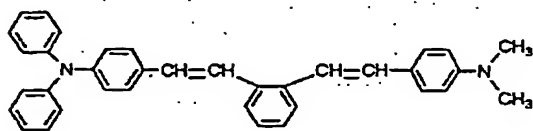
40

51

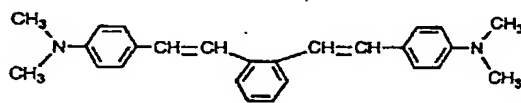
52



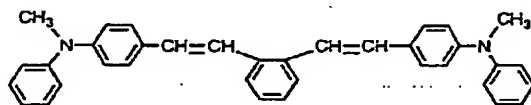
(III-85)



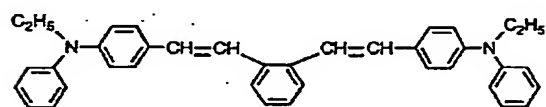
(III-86)



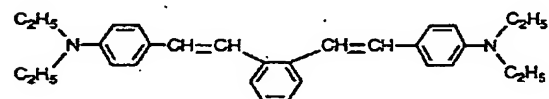
(III-87)



(III-88)



(III-89)



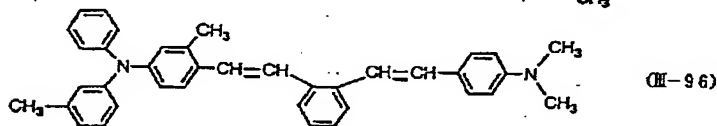
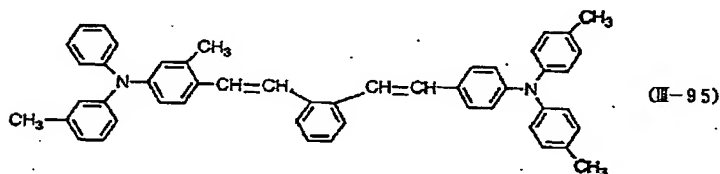
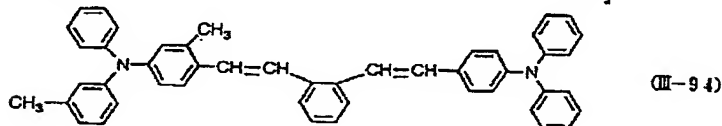
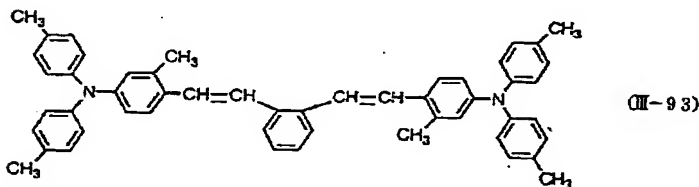
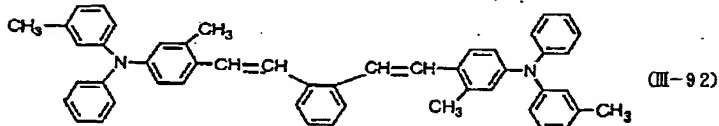
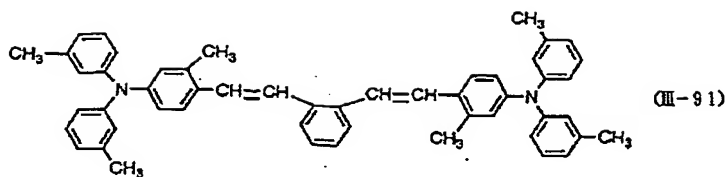
(III-90)

【0069】

30 【化27】

53

54



30

【0070】しかしながら、使用できる正孔輸送材は上述の化合物に限られるものではなく、従来から知られている種々の物質を用いることが可能である。例えば、米国特許第4150987号明細書、米国特許第4278747号明細書、西ドイツ特許公開明細書第2939483号、英国特許公開明細書第2034493号、ヨーロッパ特許公開明細書第13172号などに記載されているようなヒドラゾン系化合物、特開昭49-105536号公報に記載されているようなピラゾリン系化合物、特開昭54-112637号公報、米国特許第318944号明細書に記載されているようなオキサジアゾール系化合物、特開昭50-31733号公報に参照されているようなスチリル化合物、米国特許第3567450号明細書、特公昭49-35702号公報、西ドイツ国特許第1110518号明細書、米国特許第3180703号明細書、米国特許第3240597号明細書、米国特許第3658520号明細書、米国特許第4232103号明細書、米国特許第4175961号明細書、米国特許第4012376号明細書、特開昭55-144250号公報、特開昭56-119132号公

40

報、特公昭39-27577号公報に記載されているようなアリールアミン化合物、米国特許第3542546号明細書に記載されているようなオキサゾール系化合物、米国特許第3180729号明細書、特開昭49-105536号公報に記載されているようなピラゾリンやピラズロン系化合物、米国特許第3615402号明細書、米国特許第3820989号明細書、米国特許第3542544号明細書、特公昭45-555号公報、特公昭51-10983号公報に記載されているようなポリアリールアルカン系化合物、特公昭34-10966号公報に記載されているようなポリビニルカルバゾールおよびその誘導体、特開昭50-85337号公報に記載されているようなN-アクリルアミドメチルカルバゾールの重合体、特開昭50-93432号公報に記載されているような6-ビニルインドロ(2,3-6)キノキサリンポリマー、特公昭43-18674号公報、特公昭43-19192号公報に記載されているようなビニル重合体、特開昭56-90883号公報、特開昭56-161550号公報に記載されているようなトリフェニルメタンポリマー、特公昭43-19193号公

50



報に記載されているようなスチレン共重合体やポリアセナフテン、ポリインデン、アセナフチレンとスチレンの共重合体、特公昭 56-13940 号公報に記載されているようなホルムアルデヒド系縮合樹脂などの化合物が挙げられる。これらの正孔輸送材は、それ自体が皮膜形成性を有する場合にはその溶液を塗布して電荷輸送層を形成してもよいが、低分子化合物でそれ自体では皮膜形成性を有しない場合には成膜性のある樹脂とともに溶解した溶液を塗布して電荷輸送層を形成する。電荷輸送層の膜厚は  $5\mu\text{m}$  ~  $40\mu\text{m}$  とされる。

【0071】さらに、上記の感光層には、感度の向上や残留電位の減少、あるいは繰り返し使用時の特性の変動を低減する目的で、必要に応じて、電子受容性物質を含有させることができる。このような電子受容性物質としては、例えば、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水琥珀酸、無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、ブロマニル、 $\alpha$ -ニトロ安息香酸などの電子親和力の大きな化合物を挙げることができる。

【0072】また、上記の感光層には、耐環境性や有害な光に対する安定性を向上させる目的で、酸化防止剤や光安定剤などの劣化防止剤を含有させることもできる。このような目的に用いられる化合物としては、トコフェロールなどのクロマノール誘導体およびそのエーテル化合物もしくはエステル化合物、ポリアリーールアルカン化合物、ハイドロキノン誘導体およびそのモノエーテル化合物もしくはジエーテル化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、フェニレンジアミン誘導体、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物などが挙げられる。

【0073】上述の各層はディップコーター、スプレーコーター、ワイヤバーコーター、アプリケーションター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーターなどの通常知られている塗工装置を用いて塗布形成される。

#### 【0074】

【実施例】以下、この発明の具体的な実施例について説明する。例中、部は重量部を、%は重量%をそれぞれ表す。まず、この発明のチタニルオキシフタロシアニンの製法の実施例について説明する。

【0075】【チタニルオキシフタロシアニンの合成例 1】 攪拌機と冷却器のついた容量 2 リットルの四つ口フラスコにフタロジニトリル 128 部を入れ、これにキノリン 1000 部を加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン 47.5 部を滴下する。滴下後、昇温し、加熱しながら

ら  $200^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  で 8 時間反応させた後、放冷し、 $130^{\circ}\text{C}$  で熱時濾過し、 $130^{\circ}\text{C}$  に加熱したキノリン 500 部で洗浄した。さらに、 $130^{\circ}\text{C}$  に加熱した N-メチル-2-ピロリドンで濾液が透明になるまで十分に洗浄する。次にメタノール、水の順に洗浄し、ウェットケーキ中に溶剤が無くなるまで洗浄する。得られたウェットケーキを 3% 苛性ソーダ水溶液 1000 部に分散し、4 時間加熱後、濾液が中性になるまで濾過水洗する。次に、このケーキを 3% の塩酸水溶液 1000 部に分散し、4 時間加熱後、濾液が中性になるまで水洗する。さらに、メタノールおよびアセトンで洗浄する。この、アルカリ 酸 メタノール アセトンの精製の操作を、メタノール、アセトンでの濾液が完全に無色になるまで数回繰り返した後乾燥する。収量は 101.2 部であった。このようにして得られたチタニルオキシフタロシアニンの F D M S 分析の結果は、チタニルオキシフタロシアニンの分子量である 576 のところに単一のピークのみが観察され、不純物のないチタニルオキシフタロシアニンであった。このチタニルオキシフタロシアニンの X 線回折スペクトルを図 2 に示す。この結晶形は特開昭 62-67094 号公報に記載されている I 型であった。

【0076】【チタニルオキシフタロシアニンの結晶変換例 1】 上述の合成例 1 で得られたチタニルオキシフタロシアニン 50 部を  $-10^{\circ}\text{C}$  以下の濃硫酸 750 部に液温が  $-5^{\circ}\text{C}$  以上にならないように冷却攪拌しながら徐々に加えた。この液をさらに 2 時間攪拌した後、 $0^{\circ}\text{C}$  の氷水中に滴下した。析出した青色物質を濾過水洗した後、このケーキを 2% 苛性ソーダ水溶液 500 部に分散後加熱し、その後濾液が完全に中性になるまで水洗した後、乾燥した。得られたチタニルオキシフタロシアニンの収量は 47 部であり、その X 線回折スペクトルは図 3 に示されるように回折強度が殆ど無い非晶質であった。

【0077】【チタニルオキシフタロシアニン結晶の製造実施例 1】 結晶変換例 1 で得られた非晶質チタニルオキシフタロシアニン 40 部、食塩 100 部、水 400 部の混合物をジルコニアビーズの充填されたサンドミル（シンマルエンタプライゼス社製；商品名「ダイノミル」）中で、室温下で、3 時間分散、微粒子化した。次に、ジクロロトルエン 200 部を加え、さらにサンドミルの稼働を続ける。稼働中に、チタニルオキシフタロシアニンは徐々に水系から油層系へ移行する。このようにして、分離されてくる水分を取り除きから 3 時間分散、微粒子化を行った。次に、内容物を取り出し、水蒸気蒸留でジクロロトルエンを留出させた後、残っているチタニルオキシフタロシアニンを水で濾過し、その後乾燥する。得られたチタニルオキシフタロシアニンは、その X 線回折スペクトルが図 1 に示されるように、ブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^{\circ}$ )  $7.22^{\circ}$ ,  $9.60^{\circ}$ ,  $11.60^{\circ}$ ,  $13.40^{\circ}$ ,  $14.88^{\circ}$ ,  $18.34^{\circ}$ ,  $23.62^{\circ}$ ,  $24.14^{\circ}$ ,  $27.32^{\circ}$  に明瞭な回折

ピークを有し、かつ、 $9.60^\circ$  の回折ピークが最大回折ピークであり、この発明のチタニルオキシフタロシアン結晶であった。また、このチタニルオキシフタロシアン結晶の結晶格子定数（誤差範囲 $\pm 1\%$ ）は、 $a = 16.3058 \text{ \AA}$ 、 $b = 23.078 \text{ \AA}$ 、 $c = 8.7155 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 101.352^\circ$ 、 $\beta = 23.078^\circ$ 、 $\gamma = 117.530^\circ$  であった。

【0078】〔チタニルオキシフタロシアン結晶の製造実施例2〕結晶変換例1で得られた非晶質チタニルオキシフタロシアン40部、食塩100部、水400部の混合物を製造実施例1と同様のサンドミル中で、室温下で、3時間分散、微粒子化した。次に、内容物を2軸ニーダーに移した後、 $\alpha$ -ジクロロナフタレン20部を加え、ニーダーを稼働させる。稼働中にチタニルオキシフタロシアンは徐々に水系から油層系へ移行する。このようにして、分離されてくる水分を取り除きながら3時間分散、微粒子化を行った。次に、内容物を取り出し、水蒸気蒸留で $\alpha$ -ジクロロナフタレンを留出させた後、残っているチタニルオキシフタロシアンを水で濾過し、その後乾燥する。このようにして製造実施例1と同様に、図1に示すようなX線回折スペクトルを有する、この発明のチタニルオキシフタロシアン結晶を得た。

【0079】〔チタニルオキシフタロシアン結晶の製造実施例3〕結晶変換例1で得られた非晶質チタニルオキシフタロシアン40部、食塩100部、水400部の混合物をジルコニアボールが充填されたボールミル中で、室温下で、3時間分散、微粒子化した。次に、ジクロロトルエン200部を加え、さらにボールミルの稼働を続ける。稼働中にチタニルオキシフタロシアンは徐々に水系から油層系へ移行する。このようにして、分離されてくる水分を取り除きながら8時間分散、微粒子化を行った。次に、内容物を取り出し、水蒸気蒸留でジクロロトルエンを留出させた後、残っているチタニルオキシフタロシアンを水で濾過し、その後乾燥する。このようにして製造実施例1と同様に、図1に示すようなX線回折スペクトルを有する、この発明のチタニルオキシフタロシアンを得た。

【0080】〔チタニルオキシフタロシアン結晶の製造比較例1〕特開平2-131243号公報の実施例の合成例1に従ってチタニルオキシフタロシアンの結晶変換を行う。すなわち、チタニルオキシフタロシアン5gを $3^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ の温度で90%硫酸100g中で2時間攪拌した後濾過し、得られた硫酸溶液を水3リットル中に滴下して析出した結晶を取り出した。この結晶を脱イオン水で濾液が中性になるまで洗浄を繰り返した。このようにして得られたウェットケーキに分散媒として $\alpha$ -ジクロロベンゼンを加え、サンドグラインダーで室温でミリングを行った。続いて、分散媒を除去し、アセトン、メタノールで洗浄を行い、鮮明な青色結晶を得た。

得られたチタニルオキシフタロシアン結晶のX線回折スペクトルは、ブラッグ角( $2\theta$ ) $27.3^\circ$ に最大回折ピークを有し、 $6.8^\circ$ には $6^\circ \sim 8^\circ$ の範囲内では最大の回折ピークを有する、特開平2-131243号公報の明細書に記載されているのと同じ結晶形であった。

【0081】〔チタニルオキシフタロシアン結晶の製造比較例2〕特開昭62-134651号公報に開示されている方法により、 $\alpha$ -型チタニルオキシフタロシアンを作製した。すなわち、フタロジニトリル40g、四塩化チタン18gおよび $\alpha$ -クロロナフタレン500ccの混合物を窒素雰囲気下で温度 $240^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ で3時間加熱攪拌して反応を完結させ、その後、濾過してジクロロチタニウムフタロシアンを得た。得られたジクロロチタニウムフタロシアンと濃アンモニア水300ccの混合物を1時間加熱還流した後、アセトンによりソックスレー抽出にて精製したものを乾燥して、チタニルオキシフタロシアンを得た。このチタニルオキシフタロシアンは、図4に示すようなX線回折スペクトルを有する $\alpha$ -型結晶であることが確認された。

【0082】〔電荷発生層用塗布液の分散安定性、電荷発生層外観、および感光体画像〕次に、上述のようにして得られた各種チタニルオキシフタロシアンを用いて電荷発生層用塗布液を調製し、調製直後と3週間静置した後の分散状態の変化および浸漬塗工法で成膜した電荷発生層の外観を観察し、また、調製直後と3週間静置後の電荷発生層用塗布液を用いて作製した各感光体の画像を評価する。

【0083】上述の、製造実施例1、合成例1、製造比較例2、製造比較例1で得られた各チタニルオキシフタロシアン2部をテトラヒドロフラン97部に塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（ユニオンカーバイド社製；商品名「VMCH」）を溶解した樹脂液とともにボールミルで6時間分散して、下記表1に示すような電荷発生層用塗布液No. 1～No. 4を調製した。

【0084】

【表1】

電荷発生層用塗布液	電荷発生材 (結晶形または最大角)
No. 1	製造実施例1 (本発明結晶形)
No. 2	合成例1 (1型)
No. 3	製造比較例2 ( $\alpha$ 型)
No. 4	製造比較例1 ( $27.3^\circ$ )

【0085】これらの電荷発生層用塗布液について、調製直後と3週間静置後との塗布液分散状態を目視で観察評価した。次に、外径30mmのアルミニウム円筒の外

周面に、共重合ポリアミド樹脂（東レ（株）製；商品名「アミランCM-8000」）10部をエタノール190部とともにボールミルで3時間混合し溶解させた塗布液を、ワイヤーバーコーターで塗布し、温度100℃で1時間乾燥して膜厚0.5μmの下引き層を形成した。この下引き層上に、上述の各種電荷発生層用塗布液の調製直後のものと3週間静置後のものとをそれぞれ塗布し、温度100℃で2時間乾燥して膜厚0.3μmの電荷発生層を形成し、その外観を目視で観察評価した。続いて、電荷輸送材としての1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-6-カルボアルデヒド-

1', 1'-ジフェニルヒドラゾン10部とポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製；商品名「パンライトK-1300」）10部とを塩化メチレン100部に溶かした塗液を前記各電荷発生層上に塗布、乾燥して膜厚15μmの電荷輸送層を形成して、No. 1～No. 4の各感光体を作製した。

【0086】このようにして作製した各感光体について、市販の半導体レーザービームプリンターを用いて画像を評価した。以上の観察、評価の結果を表2に示す。

【0087】

【表2】

感光体	電荷発生層用塗布液	初 期			3 週 間 静 置 後		
		電荷発生層用塗布液分散状態	電荷発生層外観	画像	電荷発生層用塗布液分散状態	電荷発生層外観	画 像
No. 1	No. 1	均一	良好	良好	均一	良好	良好
No. 2	No. 2	均一	良好	良好	一部沈殿有り	凝集物有り	黒点ノイズ多い
No. 3	No. 3	均一	良好	良好	一部沈殿有り	凝集物有り	黒点ノイズ多い
No. 4	No. 4	均一	良好	良好	沈殿多い	凝集物有り ムラ多い	黒点ノイズ多い ムラ多い

【0088】表2に見られるように、この発明の電荷発生層用塗布液では、3週間静置後も電荷発生材の凝集や沈降が起こらず、その結果、経時後における電荷発生層の塗工においても塗工条件を変えず、凝集物や塗工ムラの無い良好な電荷発生層が得られ、感光体の画像も凝集物や塗布ムラに起因する欠陥の無い優れた画質であった。また、メモリーの発生も認められなかった。

【0089】〔感光体作製および特性評価〕次に、上述の各種チタニルオキシフタロシアニンを電荷発生材として用い、これと組み合わせて用いる電荷輸送材を変えて、また、下引き層を変えて、感光体を作製し特性を評価する。電気特性評価用としては平板の感光体を作製した。

#### 実施例1

アルミニウム基板上に、共重合ポリアミド樹脂（東レ（株）製；商品名「アミランCM-8000」）10部をエタノール190部とともにボールミルで3時間混合し溶解させた塗布液を、ワイヤーバーコーターで塗布し、温度100℃で1時間乾燥して膜厚0.5μmの下引き層を形成した。この下引き層上に、前述の各電荷発生層用塗布液をそれぞれ塗布し、温度100℃で2時間乾燥して膜厚0.3μmの電荷発生層を形成した。続いて、電荷輸送材としての1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-6-カルボアルデヒド-

ネート樹脂（帝人化成（株）製；商品名「パンライトK-1300」）10部とを塩化メチレン100部に溶かした塗布液を前記各電荷発生層上に塗布、乾燥して膜厚15μmの電荷輸送層を形成して、実施例1-1および比較例1-1, 1-2, 1-3の各感光体を作製した。

【0090】電気特性の測定は、川口電機製作所製の静電記録紙試験装置SP-428を用いて行った。暗所で、コロトロン方式のコロナ放電で、実施例1-1の感光体表面を帯電位 $V_0$ が-600Vになるように放電電圧を調整し、その放電電圧で各感光体表面を帯電して帯電位 $V_0$ を測定し、続いて、コロナ放電を中止し暗所で5秒間放置後、一般的なレーザープリンターに使用される半導体レーザーの発振波長が760nm～800nmであることから、500wのキセノンランプを光源としてモノクロメータで単色光とした波長780nmの光を各感光体表面に照射し、表面電位が1/2にまで減少する露光エネルギー $E_{1/2}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )で感度を評価し、さらに照射5秒後の残留電位 $V_{R5}$ を測定する。次に、コロナ放電電圧を上記設定電圧に維持し、上記帯電露光の操作を連続して10000回繰り返した後、 $V_0$ ,  $E_{1/2}$  および $V_{R5}$ を同様に測定して感光体の疲労特性を評価した。その結果を表3に示す。

【0091】

【表3】

感光体	電荷発生層 用塗布液	初期特性			10000回後特性		
		$V_0$ (-V)	$V_{95}$ (-V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	$V_0$ (-V)	$V_{95}$ (-V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
実施例 1-1	No. 1	600	5	0.09	602	6	0.10
比較例 1-1	No. 2	603	20	0.42	625	30	0.50
比較例 1-2	No. 3	605	12	0.31	610	22	0.32
比較例 1-3	No. 4	601	7	0.16	570	15	0.19

【0092】表3に見られるように、製造実施例1のチタニルオキシフタロシアニン結晶を用いた実施例1-1の感光体が最も感度が優れ、疲労特性も良好である。この発明のチタニルオキシフタロシアニン結晶の電荷発生材としての優位性は明らかである。

#### 実施例 2

実施例1と同様にして基体上に下引き層を形成した。この下引き層上に、前述の製造実施例1で得られたチタニルオキシフタロシアニン2部をテトラヒドロフラン97部に塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（ユニオンカーバイド社製；VMCH）を溶解した樹脂液とともにボールミルで6時間分散して調製した電荷発生層用塗布液を塗布し、温度100℃で2時間乾燥して膜厚0.3μmの電荷発生層を形成した。この電荷発生層上に、電荷輸送材としての前記のヒドラゾン系化合物（II-5）10部とポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製；商品名「パンライトK-1300」）10部とを塩化メチレン100部に溶かした液を塗布、乾燥して膜厚15μmの電荷輸送層を形成して、感光体を作製した。

#### 【0093】実施例 3

実施例2において、電荷輸送材を前記のヒドラゾン系化合物（II-5）からヒドラゾン系化合物（II-9）に代えたこと以外は、実施例2と同様にして感光体を作製した。

#### 実施例 4

実施例2において、電荷輸送材を前記のヒドラゾン系化

合物（II-5）からヒドラゾン系化合物（II-15）に代えたこと以外は、実施例2と同様にして感光体を作製した。

#### 【0094】比較例 1

実施例2において、電荷発生材を前記製造実施例1で得られたチタニルオキシフタロシアニンから前記合成例1で得られたチタニルオキシフタロシアニンに代えたこと以外は、実施例2と同様にして感光体を作製した。

#### 比較例 2

実施例2において、電荷発生材を前記製造実施例1で得られたチタニルオキシフタロシアニンから前記製造比較例1で得られたチタニルオキシフタロシアニンに代えたこと以外は、実施例2と同様にして感光体を作製した。

#### 【0095】比較例 3

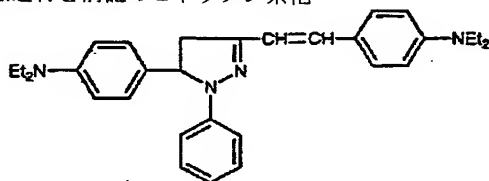
実施例2において、電荷発生材を前記製造実施例1で得られたチタニルオキシフタロシアニンから前記製造比較例2で得られたチタニルオキシフタロシアニンに代えたこと以外は、実施例2と同様にして感光体を作製した。

#### 比較例 4

実施例2において、電荷輸送材を前記のヒドラゾン系化合物（II-5）から下記構造式（H-1）に示す化合物に代えたこと以外は、実施例2と同様にして感光体を作製した。

#### 【0096】

#### 【化28】



(H-1)

【0097】以上のようにして作製した実施例2~4および比較例1~4の各感光体の特性を実施例1に準じて評価した。その結果を表4に示す。

#### 【0098】

#### 【表4】

感光体	初期特性			10000回後特性		
	$V_0$ (-V)	$V_{RS}$ (-V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	$V_0$ (-V)	$V_{RS}$ (-V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
実施例2	600	5	0.09	602	6	0.10
実施例3	601	8	0.10	602	10	0.12
実施例4	600	5	0.12	601	7	0.12
比較例1	603	20	0.42	625	30	0.50
比較例2	601	7	0.12	570	15	0.16
比較例3	605	12	0.31	610	22	0.32
比較例4	601	6	0.10	620	25	0.28

【0099】表4に見られるように、この発明のチタニルオキシフタロシアニン結晶とヒドラゾン系化合物とを組み合わせ感光体の優位性は明らかである。

#### 実施例5

実施例2と同様にして基体上に電荷発生層までを形成した。その電荷発生層上に、電荷輸送材としての前記のジスチリル系化合物（III-2）10部とポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製；商品名「バンライトK-1300」）10部とを塩化メチレン100部に溶かした塗液を塗布、乾燥して膜厚15 $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成して、感光体を作製した。

#### 【0100】実施例6

実施例5において、電荷輸送材を前記のジスチリル系化合物（III-2）から前記のジスチリル系化合物（III-19）に示す化合物に代えたこと以外は、実施例5と同様にして感光体を作製した。

#### 実施例7

実施例5において、電荷輸送材を前記のジスチリル系化合物（III-2）から前記のジスチリル系化合物（III-50）に示す化合物に代えたこと以外は、実施例5と同様にして感光体を作製した。

#### 【0101】実施例8

実施例5において、電荷輸送材を前記のジスチリル系化合物（III-2）から前記のジスチリル系化合物（III-74）に示す化合物に代えたこと以外は、実施例5と同様にして感光体を作製した。

#### 実施例9

実施例5において、電荷輸送材を前記のジスチリル系化合物（III-2）から前記のジスチリル系化合物（III-92）に示す化合物に代えたこと以外は、実施例5と同様にして感光体を作製した。

#### 【0102】比較例5

実施例5において、電荷発生材を前記製造実施例1で得

られたチタニルオキシフタロシアニンから前記合成例1で得られたチタニルオキシフタロシアニンに代えたこと以外は、実施例5と同様にして感光体を作製した。

#### 比較例6

実施例5において、電荷発生材を前記製造実施例1で得られたチタニルオキシフタロシアニンから前記製造比較例1で得られたチタニルオキシフタロシアニンに代えたこと以外は、実施例5と同様にして感光体を作製した。

#### 【0103】比較例7

実施例5において、電荷発生材を前記製造実施例1で得られたチタニルオキシフタロシアニンから前記製造比較例2で得られたチタニルオキシフタロシアニンに代えたこと以外は、実施例5と同様にして感光体を作製した。

#### 比較例8

実施例5において、電荷輸送材をジスチリル系化合物（III-2）から1-フェニル-3-（p-ジエチルアミノスチリル）-5-（p-ジエチルアミノフェニル）-2-ピラゾリン（ASPP）に代えたこと以外は、実施例5と同様にして感光体を作製した。

#### 【0104】比較例9

実施例5において、電荷輸送材をジスチリル系化合物（III-2）からp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-ジフェニルヒドラゾン（ABPH）に代えたこと以外は、実施例5と同様にして感光体を作製した。このようにして得られた各感光体の特性を川口電機製作所製の静電気帯電試験装置EPA-8100を用いて評価した。暗所で、コロナ放電で、感光体表面を帯電する。コロナ放電電圧を実施例5の感光体表面の帯電位 $V_0$ が600Vに帯電できるように調整し、その放電電圧で各感光体表面を帯電して、帯電位 $V_0$ を測定し、続いて、コロナ放電を中止した状態で暗所に5秒間放置後、一般的なレーザープリンターに使用される半導体レーザーの発振波長が760nm～800nmであることから、1

00Wのハロゲンランプを光源として光学フィルターで単色光とした波長780nmの光を感光体表面で0.7  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  になるように照射し、感光体表面の帯電位が1/2にまで減少する露光エネルギー $E_{1/2}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )で感度を評価し、さらに、照射5秒後の感光体表面の残留電位 $V_{R5}$ を測定した。また、コロナ放電電圧

を上記設定電圧に維持し、上記帯電露光の操作を連続して10000回繰り返した後、 $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $V_{R5}$ を測定して、感光体の疲労特性を評価した。その結果を表5に示す。

【0105】

【表5】

感光体	初期特性			10000回後特性		
	$V_0$ (-V)	$V_{R5}$ (-V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	$V_0$ (-V)	$V_{R5}$ (-V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
実施例5	600	8	0.12	610	18	0.14
実施例6	601	10	0.14	605	20	0.14
実施例7	601	9	0.12	603	16	0.15
実施例8	600	7	0.11	608	11	0.13
実施例9	602	11	0.11	611	15	0.12
比較例5	600	22	0.52	625	65	0.70
比較例6	603	7	0.12	567	32	0.17
比較例7	605	12	0.31	610	28	0.35
比較例8	601	9	0.35	610	55	0.38
比較例9	601	12	0.25	605	75	0.32

【0106】表5に見られるように、この発明のチタニルオキシフタロシアニン結晶とジスチリル系化合物とを組み合わせた感光体の優位性は明らかである。

実施例10

導電性基体として、外径30mm、内径28mm、長さ260.3mm、表面粗さが最大高さ $R_{\max}$ で1.0  $\mu\text{m}$ のアルミニウム円筒を用い、その上下引き層を形成する。下引き層の材料としては下記のものを用いた。

【0107】A：メラミン樹脂（三井東圧化学（株）製；商品名「ユーバン20HS」）

B：酸類（芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸塩）

B1 フタル酸

B2 安息香酸アンモニウム

C：アジピン酸

D：ヨウ素

A～Dの材料を用い、ジクロロメタンとメタノールの1：1の混合溶媒を用いて、下記表6に示すような組成の下引き層塗布液を調製し、導電性基体上に浸漬塗布し、120℃で1時間乾燥して膜厚15  $\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。

【0108】

【表6】

下引き層用塗布液	下引き層用塗布液組成（重量部）		
	メラミン樹脂	酸類	ヨウ素
No. 1	A (100)	B1 (20)	(6)
No. 2	A (100)	B1 (20)	(6)
No. 3	A (100)	C (20)	(6)
No. 4	A (100)	B1 (20)	—

【0109】これらの下引き層上に、前述の製造実施例1、2および製造比較例1、2で得られた各チタニルオキシフタロシアニン2部をそれぞれテトラヒドロフラン97部に塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（ユニオンカーバイド社製；商品名「VMCH」）を溶解した樹脂液とともにボールミルで6時間分散して調製した各塗布液を塗布し、100℃で2時間乾燥して膜厚0.3  $\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。続いて、これらの電荷発生層上に、電荷輸送材としてのN、N-ジエチルアミノペンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン10部、ポリカーボネート樹脂（帝人（株）製；商品名「パンライトK-1300」10部を塩化メチレン100部に溶解した液をそれぞれ塗布、乾燥して、膜厚20  $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成して、下記表7に示すような16種類の感光体を作製した。

50 【0110】

【表 7】

感光体	下引き層塗布液	電荷発生材
実施例 10-1	No. 1	製造実施例 1
実施例 10-2	No. 2	製造実施例 1
比較例 10-1	No. 3	製造実施例 1
比較例 10-2	No. 4	製造実施例 1
実施例 10-3	No. 1	製造実施例 2
実施例 10-4	No. 2	製造実施例 2
比較例 10-3	No. 3	製造実施例 2
比較例 10-4	No. 4	製造実施例 2
比較例 10-5	No. 1	製造比較例 1
比較例 10-6	No. 2	製造比較例 1
比較例 10-7	No. 3	製造比較例 1
比較例 10-8	No. 4	製造比較例 1
比較例 10-9	No. 1	製造比較例 2
比較例 10-10	No. 2	製造比較例 2
比較例 10-11	No. 3	製造比較例 2
比較例 10-12	No. 4	製造比較例 2

【0111】このようにして得られた各感光体の電気特性を感光体プロセス試験機で評価した。感光体を試験機に取り付け、周速 78.5 mm/秒で回転させながら、暗所でコロトロンで感光体表面を帯電する。実施例 10 の感光体表面の帯電位  $V_D$  が  $-600$  V となるように放電電圧を設定し、その放電電圧で各感光体を帯電し、暗部電位  $V_D$  を測定する。その後、暗所に 5 秒間放置後の電位を測定してその間の電位保持率  $V_{KS}$  (%) を求める。続いて、波長 780 nm、放射照度  $2 \mu W/cm^2$  の光を照射し、0.2 秒後の電位をもって明部電位  $V_I$  とする。このような帯電、露光を 1 サイクルとするプロセスを 10000 回繰り返し、初期と 10000 回後の特性を評価した。その結果を表 8 に示す。

【0112】

【表 8】

20

感光体	初期特性			10000 回後特性		
	$V_D$ (-V)	$V_{KS}$ (%)	$V_I$ (-V)	$V_D$ (-V)	$V_{KS}$ (%)	$V_I$ (-V)
実施例 10-1	600	95	60	602	94	62
実施例 10-2	603	96	70	625	96	72
比較例 10-1	605	94	71	610	90	120
比較例 10-2	604	93	100	570	93	180
実施例 10-3	610	96	55	610	95	58
実施例 10-4	602	95	62	609	95	64
比較例 10-3	611	93	73	620	91	110
比較例 10-4	610	93	110	630	93	170
比較例 10-5	603	94	89	611	93	105
比較例 10-6	605	96	94	610	94	102
比較例 10-7	607	95	95	613	92	97
比較例 10-8	600	93	120	648	93	198
比較例 10-9	603	92	180	630	92	195
比較例 10-10	601	93	188	625	91	190
比較例 10-11	602	94	220	655	94	250
比較例 10-12	603	93	245	634	93	320

【0113】表 8 に見られるように、下引き層にヨウ素を含まないものは、残留電位がいずれも高く、繰り返し特性も悪い。また、ヨウ素を含んでいても、芳香族カルボン酸の代わりに脂肪族カルボン酸を用いた感光体は

1 が高く繰り返し特性も悪い。下引き層に芳香族カルボン酸またはその塩を用い、かつ、ヨウ素を含んでいるものでも、電荷発生材に製造比較例 2 のチタニルフタロシアニオンを用いたものは、残留電位が高く繰り返し特性も

50

悪い。電荷発生材に製造比較例1のチタニルフタロシアニンを用いたものも繰り返しによる残留電位の上昇が大きい。

【0114】また、電気特性に及ぼす環境の影響を調べる。低温低湿（LL：温度10℃，相対湿度50％），

高温高湿（HH：温度35℃，相対湿度85％）の各環境下で電気特性を測定した。その結果を表9に示す。

【0115】

【表9】

感光体	LL環境			HH環境		
	$V_D$ (-v)	$V_{xs}$ (%)	$V_I$ (-v)	$V_D$ (-v)	$V_{xs}$ (%)	$V_I$ (-v)
実施例10-1	600	94	60	603	94	44
実施例10-2	603	95	70	627	96	62
比較例10-1	605	94	71	612	90	66
比較例10-2	601	93	100	588	93	107
実施例10-3	610	96	55	613	95	55
実施例10-4	602	95	62	614	95	61
比較例10-3	611	91	88	622	91	70
比較例10-4	610	91	110	620	93	107
比較例10-5	633	91	89	621	93	77
比較例10-6	650	91	94	613	94	88
比較例10-7	640	92	95	615	92	98
比較例10-8	635	93	120	648	93	198
比較例10-9	633	93	180	637	90	195
比較例10-10	640	94	188	622	81	190
比較例10-11	637	93	220	650	80	250
比較例10-12	655	96	245	632	85	320

【0116】表9に見られるように、下引き層に芳香族カルボン酸を用い、かつ、ヨウ素を含むものは、環境の変化による $V_D$ ， $V_I$ の変動が少なく安定している。電荷発生材に製造比較例2のチタニルフタロシアニンを用いたものは、残留電位が高い。次に、これらの感光体をレーザービームプリンター（ヒューレットパッカード社製：商品名「レーザージェットIII」）に搭載して、LL環境下、常温常湿（NN：温度25℃，相対湿度50％）環境下、HH環境下でそれぞれ印字を行い、画質を評価した。その結果を表10に示す。なお、画質の評価は、感光体の表面の90mm×90mmの正方形の面積中に存在する径が0.2mm以上の黒点の数で行い、5個未満を◎，5個以上20個未満を○，20個以上50個未満を△，50個以上を×とした。

【0117】

【表10】



感光体	画像特性		
	LL	NN	HH
実施例10-1	◎	◎	○
実施例10-2	◎	◎	○
比較例10-1	○	○	△
比較例10-2	濃度薄い	○	△
実施例10-3	◎	◎	○
実施例10-4	◎	◎	○
比較例10-3	○	○	△ ムラ
比較例10-4	濃度薄い	○	△
比較例10-5	○	○	△
比較例10-6	○	○	△
比較例10-7	○	○ ムラ	△ ムラ
比較例10-8	濃度薄い	濃度薄い	○
比較例10-9	濃度薄い	○	カブリ
比較例10-10	濃度薄い	○	カブリ
比較例10-11	濃度薄い	濃度薄い	メモリー
比較例10-12	濃度薄い	濃度薄い	メモリー

【0118】表10に見られるように、芳香族カルボン酸を用い、かつ、ヨウ素を含有する下引き層を用い、電荷発生材に本発明のチタニルオキシフタロシアニンを用いた感光体の優位性は明らかである。

#### 【0119】

【発明の効果】この発明によれば、非晶質チタニルオキシフタロシアニンをイオン性物質を溶解した水溶液に温度50℃以下（好ましくは30℃以下）で機械的力（歪力、剪断力、衝撃力など）の存在下で分散、微粒子化した後、この系に非水溶性有機溶媒を加え、機械的力の存在下、水系に分散した前記チタニルオキシフタロシアニンを水分を除去しながら非水溶性有機溶媒系に移行させた後、非水溶性有機溶媒を除去することにより、CuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）7.22°, 9.60°, 11.60°, 13.40°, 14.88°, 18.34°, 23.62°, 24.14°, および27.32°に明瞭な回折ピークを有し、かつ、前記ブラッグ角9.60°における回折ピークが最大回折ピークであることを特徴とする、分散安定性に優れ、半導体レーザー光などの近赤外域の光に十分な感度を有し、かつ、電子写真に適した電気特性を安定的に有する新規なチタニルオキシフタロシアニン結晶が得られる。また、結晶格子定数（誤差範囲 $\pm 1\%$ ）が、 $a = 16.3058 \text{ \AA}$ ,  $b = 23.078 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.7155 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.352^\circ$ ,  $\beta = 23.078^\circ$ ,  $\gamma = 117.530^\circ$ である

ことを特徴とする、上述と同様に優れた新規なチタニルオキシフタロシアニン結晶が得られる。

【0120】そして、積層型感光体の電荷発生層にこのような新規なチタニルオキシフタロシアニン結晶を電荷発生材として用いることにより、電気特性に優れ、半導体レーザー光のような近赤外域の波長光に十分な感度を有し、画像ノイズや画像濃度ムラなどの品質欠陥のない画像が得られ、繰り返し使用においても安定した電気特性、画像品質を維持できる感光体を得ることができる。

- 10 【0121】また、このような感光体の電荷輸送層に電荷輸送材としてヒドラゾン系化合物またはジスチリル系化合物を用いることにより、より改善された特性の感光体を得られる。さらに、導電性基体と感光層の間に設けられる下引き層を、メラミン樹脂と芳香族カルボン酸および／または芳香族カルボン酸無水物のいずれかとこれらに固定されたヨウ素を主要成分として含む硬化膜、または、メラミン樹脂と芳香族カルボン酸および／または芳香族カルボン酸塩のいずれかとこれらに固定されたヨウ素を主要成分として含む硬化膜とすることにより、
- 20 その上に電荷発生層を成膜ムラなく密着性良く塗布形成することができて、感光体の電気特性のばらつきがより改善され、また、画像欠陥がより低減され、さらに、感光体の電気特性の環境依存性が大幅に改善される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明のチタニルオキシフタロシアニン結晶のX線回折スペクトル図

【図2】I型チタニルオキシフタロシアニン結晶（特開昭62-67094号公報記載）のX線回折スペクトル図

- 30 【図3】非晶質チタニルオキシフタロシアニン結晶のX線回折スペクトル図

【図4】 $\alpha$ 型チタニルオキシフタロシアニン結晶（特開昭62-134651号公報記載）のX線回折スペクトル図

【図5】この発明のチタニルオキシフタロシアニン結晶、I型チタニルオキシフタロシアニン結晶および $\alpha$ 型チタニルオキシフタロシアニン結晶の光吸収スペクトル図

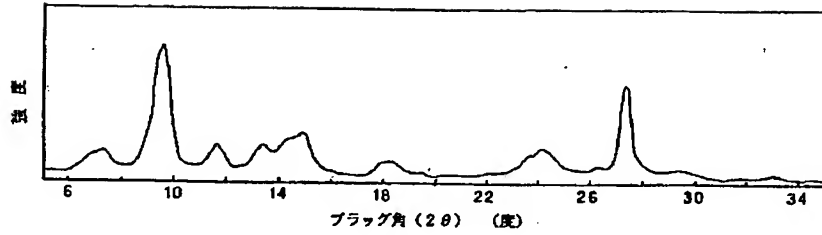
- 40 【図6】II型チタニルオキシフタロシアニン結晶（特開昭62-67094号公報記載）のX線回折スペクトル図

【図7】この発明に係わる感光体の一実施例の模式的断面図

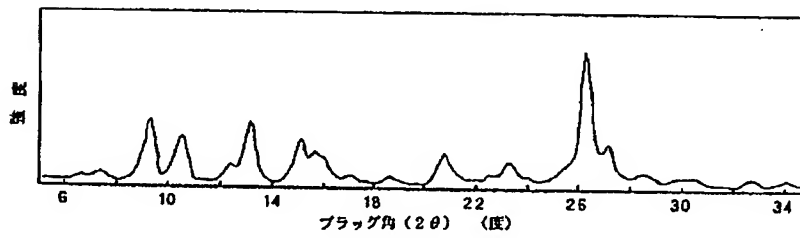
#### 【符号の説明】

- 1 導電性基体
- 2 下引き層
- 3 感光層
- 4 電荷発生層
- 5 電荷輸送層

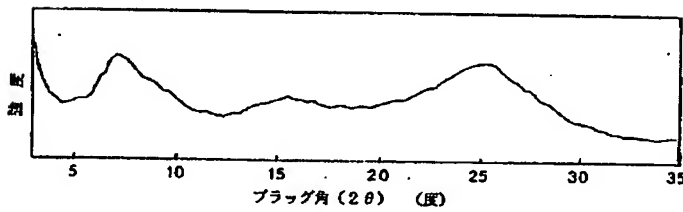
【図 1】



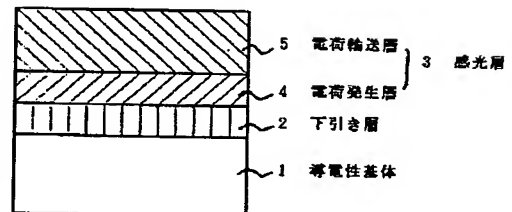
【図 2】



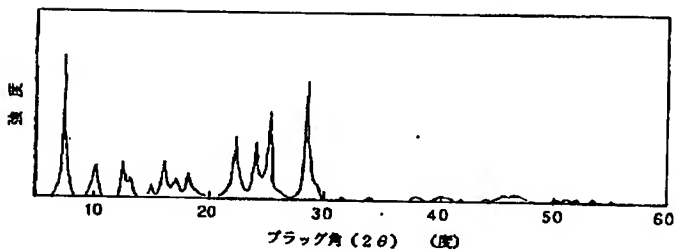
【図 3】



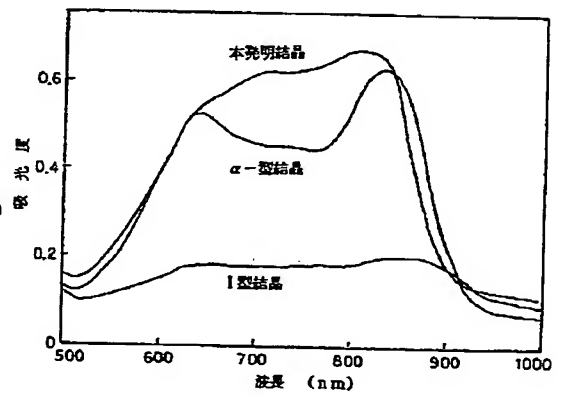
【図 7】



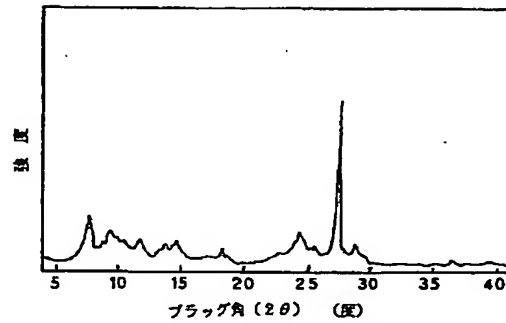
【図 4】



【図 5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 5/14

識別記号

1 0 1 D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 江後田 和巳

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 大倉 健一

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)